

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2004 ACS

AN \*\*\*140:329526\*\*\* CA

TI Fluorine-containing norbornenes, their silicon-containing derivatives, polysiloxanes with fluorine-containing norbornane backbones, and radiation-sensitive compositions for resists

IN Chiba, Takashi; Shimokawa, Tsutomu; Hayashi, Akihiro

PA JSR Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 81 pp.

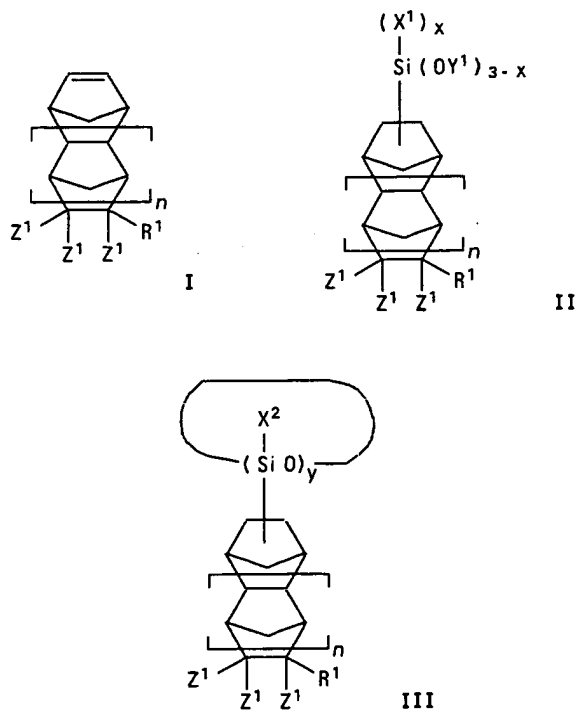
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2004107277	A2	20040408	JP 2002-273899	20020919
PRAI	JP 2002-273899		20020919		
OS	MARPAT 140:329526				
GI					



AB The F-contg. norbornenes are represented by the general formula I ( $Z^1 = H, F, C_{1-4}$ )

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)

## L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2004 ACS

monovalent fluorinated hydrocarbyl; not all of  $Z^1$  is H;  $R^1 = CH_2OH$ ,  $AR'$ ;  $A = O$ ,  $CF_2$ ;  $R' = C_{1-10}$  monovalent hydrocarbyl which may be halogenated or substituted with OH;  $n = 0, 1$ . The Si-contg. derivs. of I are represented by the general formulas II and III [ $X^1 = H$ ,  $C_{1-20}$  (halogenated) monovalent hydrocarbyl, halo, amino;  $Y^1 = C_{1-20}$  (halogenated) monovalent hydrocarbyl;  $X^2 = H$ ,  $C_{1-20}$  (halogenated) monovalent hydrocarbyl, halo, amino,  $C_{1-20}$  alkoxyl;  $Z^1 =$  same as I;  $x = 0-2$  integer,  $y = 3-5$  integer;  $n = 0, 1$ ]. The polysiloxanes prep'd. from II and/or III, with polystyrene-based  $M_w$  500-1,000,000 by GPC, is also claimed. The radiation-sensitive resin compns. contain, (A) among the polysiloxanes, those which are insol. or slightly sol. in alkalis, bear acid-dissociable group and become alkali-sol. after the groups are dissocd. and (B) radiation-sensitive acid generators.

\*\*\*\*\*

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報

(11)【公開番号】

特開 2004-107277(P2004-107277A)

(43)【公開日】

2004-04-08

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japan Unexamined Patent Publication

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2004-107277  
(P2004-107277A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2004-04-08

## Public Availability

(43)【公開日】

2004-04-08

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2004-04-08

## Technical

(54)【発明の名称】

ノルボルネン系化合物、ケイ素含有化合物、ポリシロキサンおよび感放射線性樹脂組成物

(51)【国際特許分類第 7 版】

C07C43/192

C07C43/196

C07F7/12

C07F7/18

C08G77/14

C08G77/24

G03F7/039

H01L21/027

【FI】

C07C43/192

C07C43/196

C07F7/12 R

C07F7/18 E

C07F7/18 F

C07F7/18 G

C08G77/14

(54) [Title of Invention]

NORBORNENE COMPOUND, SILICON  
CONTAINING COMPOUND, POLYSILOXANE AND  
RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C07C43/192

C07C43/196

C07F7/12

C07F7/18

C08G77/14

C08G77/24

G03F7/039

H01L21/027

【FI】

C07C43/192

C07C43/196

C07F7/12 R

C07F7/18 E

C07F7/18 F

C07F7/18 G

C08G77/14

**JP2004107277A**

**2004-04-08**

C08G77/24

G03F7/039 601

H01L21/30 502R

【テーマコード(参考)】

2H025

4H006

4H049

4J035

【Fターム(参考)】

2H025AA01

2H025AA02

2H025AA03

2H025AA04

2H025AB16

2H025AC04

2H025AC08

2H025AD03

2H025BE00

2H025BE10

2H025BG00

2H025CB08

2H025CB33

2H025CB41

2H025CB45

2H025FA17

4H006AA01

4H006AA03

4H006AB46

4H006AB84

4H006GP02

4H049VN01

4H049VP01

4H049VQ10

4H049VQ12

4H049VQ17

C08G77/24

G03F7/039 601

H01L21/30 502R

[Theme Code (For Reference)]

2H025

4H006

4H049

4J035

[F Term (For Reference)]

2H025AA01

2H025AA02

2H025AA03

2H025AA04

2H025AB16

2H025AC04

2H025AC08

2H025AD03

2H025BE00

2H025BE10

2H025BG00

2H025CB08

2H025CB33

2H025CB41

2H025CB45

2H025FA17

4H006AA01

4H006AA03

4H006AB46

4H006AB84

4H006GP02

4H049VN01

4H049VP01

4H049VQ10

4H049VQ12

4H049VQ17

**JP2004107277A**

**2004-04-08**

4H049VQ21

4H049VQ21

4H049VR21

4H049VR21

4H049VR33

4H049VR33

4H049VR43

4H049VR43

4H049VU20

4H049VU20

4J035BA14

4J035BA 14

4J035CA01

4J035CA01

4J035CA051

4J035CA051

4J035CA091

4J035CA091

4J035CA152

4J035CA152

4J035CA192

4J035CA192

4J035CA301

4J035CA301

4J035EA01

4J035EA01

4J035EB10

4J035EB10

4J035LB16

4J035LB16

【請求項の数】

[Number of Claims]

4

4

【出願形態】

[Form of Application]

OL

OL

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

81

81

**Filing**

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願 2002-273899(P2002-273899)

Japan Patent Application 2002-273899 (P2002-273899)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

2002-09-19

2002-09-19

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000004178

000004178

【氏名又は名称】

[Name]

JSR株式会社

JSR CORPORATION (DB 69-056-7144)

JP2004107277A

2004-04-08

【住所又は居所】

東京都中央区築地五丁目6番10号

[Address]

Tokyo Chuo-ku Tsukiji 5 Chome 6-10

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

千葉 隆

(72) [Inventor]

[Name]

Chiba Takashi

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

[Address]

Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB  
69-056-7144) \*

(72)【発明者】

【氏名】

下川 努

(72) [Inventor]

[Name]

\*\*\*

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

[Address]

Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB  
69-056-7144) \*

(72)【発明者】

【氏名】

林 明弘

(72) [Inventor]

[Name]

Hayashi Akihiro

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

[Address]

Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB  
69-056-7144) \*

Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100100985

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100100985

【弁理士】

【氏名又は名称】

福沢 俊明

[Patent Attorney]

[Name]

Fukuzawa Toshiaki

Abstract

【課題】

波長200nm以下の放射線に対する透明性が高く、解像度に優れ、アルカリ現像液に対する溶解性の制御が容易なレジストの樹脂成分等として有用な、含フッ素ノルボルナン骨格を有する新規ポリシロキサン、該ポリシロキサンの合成原料ないし中間体等として有用な新規ケイ素含有化合物および新規ノルボルナン系化合物、並びに該ポリシロキサンを含有する感放射線性樹脂組成物を提供する。

[Problems to be Solved by the Invention]

transparency for radiation of wavelength 200nm or less is high, is superior in the resolution, offers useful novel silicon containing compound and novel norbornene compound, and radiation-sensitive resin composition which contains said polysiloxane as synthesis raw material or intermediate etc of novel polysiloxane, said polysiloxane which possesses useful, fluorine containing norbornane skeleton as resin component etc of resist whose control of the solubility for alkali development liquid is easy.



## 【解決手段】

ノルボルネン系化合物は5-ヘプタフルオロプロポキシ-5,6,6-トリフルオロビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等に代表され、ケイ素含有化合物は5-ヘプタフルオロプロポキシ-5,6,6-トリフルオロビスクロ[2.2.1]ヘプチル-トリエトキシシラン等に代表される。

ポリシロキサンは該ケイ素含有化合物に由来する構造単位を有し、感放射線性樹脂組成物は該ポリシロキサンおよび感放射線性酸発生剤を含有する。

## 【選択図】

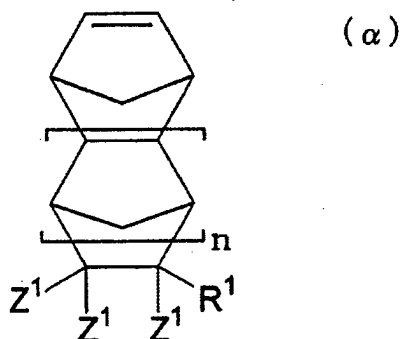
なし

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(α)で表されるノルボルネン系化合物。



〔一般式(α)において、各Z¹は相互に独立に水素原子、フッ素原子または炭素数1～4の1価のフッ素化炭化水素基を示し、かつZ¹の少なくとも1つがフッ素原子または炭素数1～4の1価のフッ素化炭化水素基であり、R¹はヒドロキシメチル基または-A-R'基(但し、Aは酸素原子またはジフルオロメチレン基であり、R'は炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基またはヒドロキシル基で置換された炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基である。)を示し、nは0または1である。〕

## 【請求項 2】

下記一般式(1)または一般式(2)で表されるケイ素含有化合物。

## [Means to Solve the Problems]

norbornene compound 5-heptafluoro propoxy - 5,6,6-trifluoro bicyclo is represented in [ 2.2.1 ] hepto - 2-ene etc, silicon containing compound 5-heptafluoro propoxy - 5,6,6-trifluoro bicyclo is represented in [ 2.2.1 ] heptyl \* triethoxysilane etc.

polysiloxane has structural unit which derives in said silicon containing compound, radiation-sensitive resin composition contains said polysiloxane and radiation-sensitive acid generator.

## [Selected Drawing]

none

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

norbornene compound, which is displayed with below-mentioned General Formula (α)

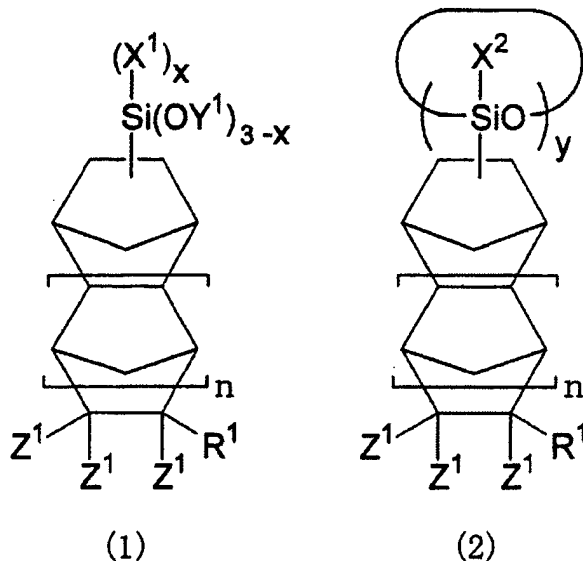
{In General Formula (α), each Z¹ shows fluorinated hydrocarbon group of hydrogen atom, fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent mutually in independence, at same time at least one of Z¹ with fluorinated hydrocarbon group of fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent, hydroxymethyl group or -A-R' basis (However, as for A with oxygen atom or difluoro methylene group, as for R' it is a halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 univalent which is substituted with halogenated hydrocarbon group or hydroxyl group of hydrocarbon group, carbon number 1 to 10 univalent of carbon number 1 to 10 univalent.) shows R¹, N is 0 or 1. }

## [Claim 2]

silicon containing compound, which is displayed with below-mentioned General Formula (1) or General Formula

素含有化合物。

(2)



[一般式(1)および一般式(2)において、 $\text{X}^1$  は水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基、炭素数1~20の1価のハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子または1級、2級もしくは3級のアミノ基を示し、複数存在する $\text{X}^1$  は相互に同一でも異なってもよく、 $\text{Y}^1$  は炭素数1~20の1価の炭化水素基または炭素数1~20の1価のハロゲン化炭化水素基を示し、複数存在する $\text{Y}^1$  は相互に同一でも異なってもよく、 $\text{X}^2$  は水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基、炭素数1~20の1価のハロゲン化炭化水素基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基、ハロゲン原子または1級、2級もしくは3級のアミノ基を示し、各 $\text{Z}^1$  は相互に独立に水素原子、フッ素原子または炭素数1~4の1価のフッ素化炭化水素基を示し、かつ $\text{Z}^1$  の少なくとも1つがフッ素原子または炭素数1~4の1価のフッ素化炭化水素基であり、各 $\text{R}^1$  は相互に独立にヒドロキシメチル基または $-\text{A}-\text{R}'$  基(但し、 $\text{A}$ は酸素原子またはジフルオロメチレン基であり、 $\text{R}'$  は炭素数1~10の1価の炭化水素基、炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基またはヒドロキシ基で置換された炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基である。)を示し、 $x$ は0~2の整数であり、 $y$ は3~5の整数であり、各 $n$ は相互に独立に0または1である。]

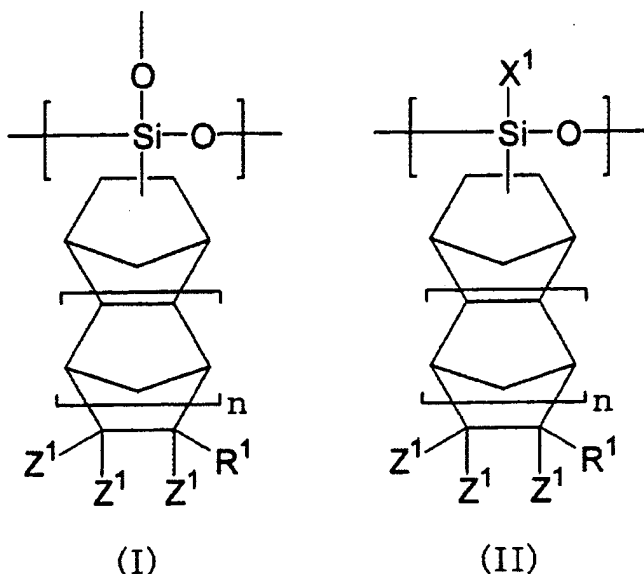
{General Formula (1) and in General Formula (2), as for  $\text{X}^1$  where  $\text{X}^1$  shows the halogenated hydrocarbon group, halogen atom of hydrocarbon group, carbon number 1 to 20 univalent of hydrogen atom, carbon number 1 to 20 univalent, or amino group of primary, secondary or tertiary plural exists mutually as for identical or different,  $\text{Y}^1$  hydrocarbon group of carbon number 1 to 20 univalent or the halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 20 univalent showing, plural as for  $\text{Y}^1$  which exists as for identical or different,  $\text{X}^2$  to show the halogenated hydrocarbon group, carbon number 1 to 20 straight chain, branched or cyclic alkoxy group, halogen atom of hydrocarbon group, carbon number 1 to 20 univalent of hydrogen atom, carbon number 1 to 20 univalent or amino group of primary, secondary or tertiary mutually, each  $\text{Z}^1$  to show fluorinated hydrocarbon group of hydrogen atom, fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent mutually in independence, at same time at least one of  $\text{Z}^1$  with fluorinated hydrocarbon group of fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent, hydroxymethyl group or  $-\text{A}-\text{R}'$  basis (However, as for  $\text{A}$  with oxygen atom or difluoro methylene group, as for  $\text{R}'$  it is a halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 univalent which is substituted with halogenated hydrocarbon group or hydroxyl group of hydrocarbon group, carbon number 1 to 10 univalent of carbon number 1 to 10 univalent.) it shows each  $\text{R}^1$  mutually in independence, as for  $\text{X}$  with integer of 0 - 2, as for  $\text{Y}$  with integer 3 - 5, as for each  $\text{N}$  they are 0 or 1 mutually in independence. }

## 【請求項 3】

下記一般式(I)で表される構造単位および一般式(II)で表される構造単位の群から選ばれる少なくとも1種を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が500～1,000,000のポリシロキサン。

## [Claim 3]

It possesses at least 1 kind which is chosen from group of structural unit which is displayed with structural unit and General Formula (II) which are displayed with below-mentioned General Formula (I), with gel permeation chromatography (GPC) average molecular weight based on polystyrene polysiloxane . 500 - 1,000,000



〔一般式(I)および一般式(II)において、X1 は水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子または1級、2級もしくは3級のアミノ基を示し、各Z1 は相互に独立に水素原子、フッ素原子または炭素数1～4の1価のフッ素化炭化水素基を示し、かつZ1 の少なくとも1つがフッ素原子または炭素数1～4の1価のフッ素化炭化水素基であり、各R1 は相互に独立にヒドロキシメチル基または-A-R' 基(但し、Aは酸素原子またはジフルオロメチレン基であり、R' は炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基またはヒドロキシル基で置換された炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基である。)を示し、各nは相互に独立に0または1である。〕

{In General Formula (I) and General Formula (II), X1 to show halogenated hydrocarbon group, halogen atom of hydrocarbon group, carbon number 1 to 20 univalent of the hydrogen atom, carbon number 1 to 20 univalent or amino group of primary, secondary or tertiary, each Z1 to show fluorinated hydrocarbon group of the hydrogen atom, fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent mutually in independence, at same time the at least one of Z 1 with fluorinated hydrocarbon group of fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent, as for each R1 mutually in independence hydroxymethyl group or -A-R' basis (However, as for A with oxygen atom or difluoro methylene group, as for R' it is a halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 univalent which is substituted with halogenated hydrocarbon group or hydroxyl group of hydrocarbon group, carbon number 1 to 10 univalent of carbon number 1 to 10 univalent . ) showing, Each N is 0 or 1 mutually in independence. }

## 【請求項 4】

(イ)請求項3に記載のポリシロキサンのうち、酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカ

## [Claim 4]

When among polysiloxane which are stated in (J2) Claim 3, with resin of alkali insolubility or alkali poorly soluble which

リ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ易溶性となる樹脂、並びに(ロ)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## Specification

### 【発明の詳細な説明】

【0001】

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素原子含有ノルボルナン骨格を有する新規ポリシロキサン合成原料等として有用な新規ケイ素含有化合物、該ケイ素含有化合物の合成原料等として有用な新規ノルボルナン系化合物、該ポリシロキサン、該ポリシロキサンを含有する感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

### 【従来の技術】

近年、LSI(高集積回路)の高密度化、高集積化に対する要求が益々高まっており、それに伴い配線パターンの微細化も急速に進行している。

このような配線パターンの微細化に対応しうる手段の一つとして、リソグラフィプロセスに用いる放射線を短波長化する方法があり、近年では、g線(波長436nm)やi線(波長365nm)等の紫外線に替えて、KrFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)に代表される遠紫外線や、電子線、X線等が用いられるようになっており、またF(2)エキシマレーザー(波長157nm)の使用も検討されている。

ところで、従来のレジスト組成物には、樹脂成分としてノボラック樹脂、ポリ(ビニルフェノール)等が用いられてきたが、これらの材料は構造中に芳香族環を含み、193nmの波長に強い吸収があるため、例えばArFエキシマレーザーを用いたリソグラフィプロセスでは、高感度、高解像度、高アスペクト比に対応した高い精度が得られない。

そこで、200nm以下の波長に対して透明で、かつ芳香族環と同等以上のドライエッチング耐性を有するレジスト用樹脂成分が求められている。

その一つとしてシロキサン系ポリマーが考えられ、MIT R. R. Kunzらは、ポリシロキサン系ポリマーが、200nm以下の波長、特に157nm

possesses acid-labile group, said acid-labile group the dissociated doing radiation-sensitive resin composition, which designates that resin, and (jp2) radiation-sensitive acid generator which become easily alkali-dissolved are contained as feature

### [Description of the Invention]

【0001】

### [Technological Field of Invention]

this invention as synthesis raw material etc of novel polysiloxane which possesses fluorine atom-containing norbornane skeleton regards radiation-sensitive resin composition which contains useful novel norbornene compound, said polysiloxane, said polysiloxane as synthesis raw material etc of useful novel silicon containing compound, said silicon containing compound.

【0002】

### [Prior Art]

Recently, request for higher densification, trend to high integration of Lsi (highly integrated circuit) has increased more and more, is advancing also narrowing of wiring pattern quickly attendant upon that.

There is a method which trend to short wavelengths does radiation which is used for the lithography process as one of means which can correspond to narrowing of wiring pattern a this way, recently, g-line (wavelength 436nm) and changing into the i-line (wavelength 365nm) or other ultraviolet light, KrF excimer laser (wavelength 248nm) or it is designed in such a way that it can use deep ultraviolet light and electron beam, X-ray etc which are represented in the ArF excimer laser (wavelength 193nm). In addition also use of F(2) excimer laser (wavelength 157nm) is examined.

By way, novolak resin, poly(vinyl phenol) etc was used for conventional resist composition, as resin component, but as for these material including aromatic ring in structure, because there is absorption which is strong in wavelength of 193 nm, with lithography process which uses for example ArF excimer laser, corresponded to high sensitivity, high contrast, large aspect ratio high precision is not acquired.

Then, with transparent, resin component for resist which at same time possesses dry etching resistance of aromatic ring and same or greater is sought vis-a-vis the wavelength of 200 nm or less.

You can think siloxane polymer as one, MIT R. R. Kunz and others, has presented measurement result that polysiloxane-based polymer, is superior in transparency in

mでの透明性に優れるという測定結果を提示しており、このポリマーが193nm以下の波長を用いるリソグラフィプロセスにおけるレジスト材料に適していると報告している(例えば、非特許文献1、非特許文献2参照。)

また、ポリシロキサン系ポリマーはドライエッチング耐性に優れ、中でもラダー構造をもつポリオルガノシルセスキオキサンを含むレジストが高い耐プラズマ性を有することも知られている。

[0003]

一方、シロキサン系ポリマーを用いるレジスト材料についても既に幾つか報告されている。

即ち、カルボン酸エステル基、フェノールエーテル基等の酸解離性基が1個以上の炭素原子を介してケイ素原子に結合した、側鎖に酸解離性基を有するポリシロキサンを用いた放射線感応性樹脂組成物(例えば、特許文献1参照。)ポリ(2-カルボキシエチルシロキサン)のカルボキシ基をt-ブチル基等の酸解離性基で保護したポリマーを用いたポジ型レジスト(例えば、特許文献2参照。)酸解離性エステル基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを用いたレジスト樹脂組成物(例えば、特許文献3参照。)開示されている。

しかし、これらの従来の酸解離性基含有シロキサン系ポリマーを用いたレジスト材料では、放射線に対する透明性、解像度、現像性等のレジストとしての基本物性の点で未だ満足できるレベルにあるとはいえない。

さらに、カルボキシ基を有する非芳香族系の単環式もしくは多環式炭化水素基または有橋環式炭化水素基を側鎖に有し、かつ該カルボキシ基の少なくとも1部が酸不安定性基で置換されたシロキサン系ポリマー、および該ポリマーを用いたレジスト材料が報告されており(例えば、特許文献4参照。)このレジスト材料は、KrFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)の吸収が小さく、パターン形状が良好であり、また感度、解像度、ドライエッチング耐性等にも優れているとされている。

しかしながら、特許文献4のシロキサン系ポリマーを含めても、レジスト材料の樹脂成分として有用なシロキサン系ポリマーの種類は少なく、短波長の放射線に有効に感応し、高度のドライエッチング耐性を備えつつ、レジストとしての基本物性に優れたレジスト材料をもたらす新たなシロキサン系ポリマーの開発は、半導体素子に

wavelength, especially 157 nm of 200 nm or less, has reported that it is suitable for resist material in lithography process to which this polymer uses wavelength of 193 nm or less, (for example nonpatent literature 1, nonpatent literature 2 reference. ).

In addition, polysiloxane-based polymer is superior in dry etching resistance, it is known that it possesses plasma resistance where resist which includes polyorgano silsesquioxane which has ladder structure even among them is high.

[0003]

On one hand, concerning resist material which uses siloxane polymer several it is already reported.

Namely, carboxylic acid ester group, phenol ether group or other acid-labile group through carbon atom of one or more, resist resin composition (for example patent literature 3 reference. ) which uses polyorgano silsesquioxane which possesses positive resist (for example patent literature 2 reference. ) acid-lability ester group which uses polymer which protects carboxyl group of radiation sensitive resin composition (for example patent literature 1 reference. ) poly (2-carboxy ethyl siloxane) which uses polysiloxane which it connected to silicon atom, possesses acid-labile group in side chain with t-butyl group or other acid-labile group it is disclosed.

But, it is with you cannot call to level which still it can be satisfied in point of basic property as transparency, resolution, developing behavior or other resist for radiation with resist material which uses these conventional acid-labile group content siloxane polymer.

Furthermore, monocyclic of nonaromatic which possesses carboxyl group or topossess polycyclic hydrocarbon group or bridged hydrocarbon basis in side chain, resist material which uses the siloxane polymer, and said polymer where at same time at least 1 part of the said carboxyl group is substituted with acid instability basis to be reported and as for (for example patent literature 4 reference. ) this resist material, KrF excimer laser (wavelength 248nm) or absorption of Arf excimer laser (wavelength 193nm) to be small, the pattern being satisfactory, In addition it is assumed that it is superior even in sensitivity, resolution, dry etching resistance etc.

But, including siloxane polymer of patent literature 4, while types of useful siloxane polymer being little as resin component of resist material, responding effectively to the radiation of short wavelength, having high-level dry etching resistance, as for development of new siloxane polymer which can bring resist material which is superior in basic property as resist, It has become important problem from

おける急速な微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から重要な課題となっている。

【0004】

【非特許文献 1】

J.

Photopolym. Sci. Technol., Vol. 12, No. 4 (1999) P. 561-570

【非特許文献 2】

SPIE, Vol. 3678 (1999) P. 13-23

【特許文献 1】

特開平5-323611号公報

【特許文献 2】

特開平8-160623号公報

【特許文献 3】

特開平11-60733号公報

【特許文献 4】

特開平11-302382号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはF(2)エキシマレーザー(波長157nm)に代表される波長200nm以下の放射線に有効に感応し、放射線に対する透明性が高く、解像度が優れ、かつ樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性の制御が容易であり、また感度、現像性、ドライエッチング耐性等にも優れたレジストの樹脂成分等として有用な、フッ素原子含有ノルボルナン骨格を有する新規ポリシロキサン、該ポリシロキサンの合成原料等として有用な新規ケイ素含有化合物、該ケイ素含有化合物の合成原料等として有用な新規ノルボルネン系化合物、該ポリシロキサンを含有する感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、第一に、下記一般式(α)で表されるノルボルネン系化合物(以下、[ノルボルネン系化合物(α)]という。)らなる。

viewpoint of technological development which can correspond to advance of quick narrowing in semiconductor element.

【0004】

[Nonpatent Literature 1]

J.

Photopolym. Sci. technology, vol. 12, No. 4 (1999) P. 561 - 570

[Nonpatent Literature 2]

SPIE and Vol. 3678 (1999) P. 13 - 23

[Patent Literature 1]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-323611 disclosure

[Patent Literature 2]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-160623 disclosure

[Patent Literature 3]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-60733 disclosure

[Patent Literature 4]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-302382 disclosure

【0005】

[Problems to be Solved by the Invention]

problem of this invention to respond Arf excimer laser (wavelength 193nm) or effectively to radiation of wavelength 200nm or less which is represented in F (2) excimer laser (wavelength 157nm), the transparency for radiation to be high, resolution to be superior, control of solubility at same time for alkali development liquid of resin component being easy, In addition as synthesis raw material etc of novel polysiloxane, said polysiloxane which possesses useful, fluorine atom-containing norbornane skeleton as resin component etc of resist which is superior even in sensitivity, developing behavior, dry etching resistance etc it is to offer radiation-sensitive resin composition which contains useful novel norbornene compound, said polysiloxane as synthesis raw material etc of useful novel silicon containing compound, said silicon containing compound.

【0006】

[Means to Solve the Problems]

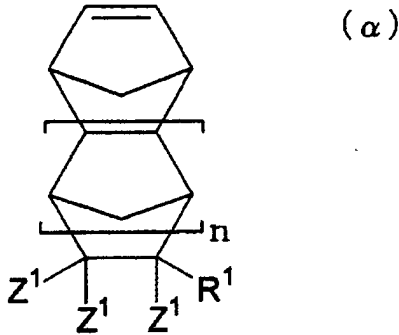
this invention becomes norbornene compound which is displayed with first, below-mentioned General Formula (α) (Below, [norbornene compound (α)] with you say.) and

化合物( $\alpha$ )という。)らなる。

[0007]

[化 4]

[0008]



[一般式( $\alpha$ )において、各Z¹ は相互に独立に水素原子、フッ素原子または炭素数1～4の1価のフッ素化炭化水素基を示し、かつZ¹ の少なくとも1つがフッ素原子または炭素数1～4の1価のフッ素化炭化水素基であり、R¹ はヒドロキシメチル基または-A-R' 基(但し、Aは酸素原子またはジフルオロメチレン基であり、R' は炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基またはヒドロキシル基で置換された炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基である。)示し、nは0または1である。]

ノルボルネン系化合物( $\alpha$ )は、その橋頭結合部と-R¹ 基がシス配置であるエキソ形ないしトランス配置であるエンド形の構造を有することができる。

[0009]

本発明は、第二に、下記一般式(1)または一般式(2)で表されるケイ素含有化合物(以下、[ケイ素含有化合物(a)]という。)からなる。

[0010]

[化 5]

[0011]

others.

[0007]

[Chemical Formula 4]

[0008]

{In General Formula ( $\alpha$ ), each Z¹ shows fluorinated hydrocarbon group of hydrogen atom, fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent mutually in independence, at same time at least one of Z¹ with fluorinated hydrocarbon group of fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent, hydroxymethyl group or -A-R' basis (However, as for A with oxygen atom or difluoro methylene group, as for R' it is a halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 univalent which is substituted with halogenated hydrocarbon group or hydroxyl group of hydrocarbon group, carbon number 1 to 10 univalent of carbon number 1 to 10 univalent . ) shows R¹, N is 0 or 1 . }

bridgehead bond - to possess structure of endo shape which is a exo shape or a trans configuration where R¹ basis is cis configuration it is possible norbornene compound ( $\alpha$ ).

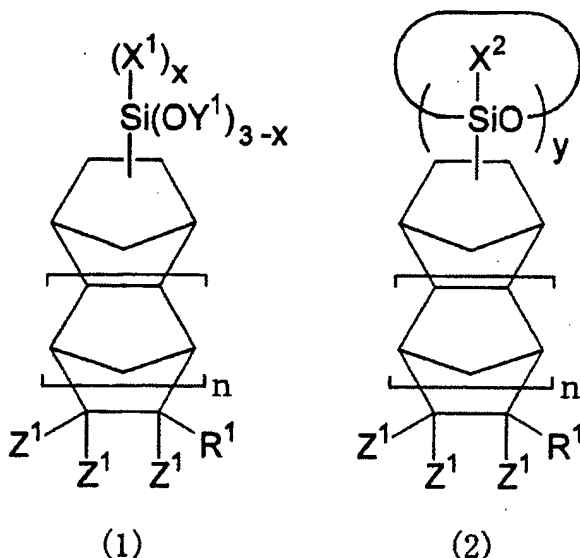
[0009]

this invention consists of silicon containing compound (Below, [silicon containing compound (A)] with you say . ) which is displayed with secondly, below-mentioned General Formula (1) or General Formula (2).

[0010]

[Chemical Formula 5]

[0011]



〔一般式(1)および一般式(2)において、 $X^1$  は水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子または1級、2級もしくは3級のアミノ基を示し、複数存在する $X^1$  は相互に同一でも異なってもよく、 $Y^1$  は炭素数1～20の1価の炭化水素基または炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基を示し、複数存在する $Y^1$  は相互に同一でも異なってもよく、 $X^2$  は水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基、ハロゲン原子または1級、2級もしくは3級のアミノ基を示し、各 $Z^1$  は相互に独立に水素原子、フッ素原子または炭素数1～4の1価のフッ素化炭化水素基を示し、かつ $Z^1$  の少なくとも1つがフッ素原子または炭素数1～4の1価のフッ素化炭化水素基であり、各 $R^1$  は相互に独立にヒドロキシメチル基または $-A-R'$  基(但し、 $A$ は酸素原子またはジフルオロメチレン基であり、 $R'$  は炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基またはヒドロキシル基で置換された炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基である。)を示し、 $x$ は0～2の整数であり、 $y$ は3～5の整数であり、各 $n$ は相互に独立に0または1である。〕

[0012]

{General Formula (1) and in General Formula (2), as for  $X^1$  where  $X^1$  shows the halogenated hydrocarbon group, halogen atom of hydrocarbon group, carbon number 1 to 20 univalent of hydrogen atom, carbon number 1 to 20 univalent, or amino group of primary, secondary or tertiary plural exists mutually as for identical or different,  $Y^1$  hydrocarbon group of carbon number 1 to 20 univalent or the halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 20 univalent showing, plural as for  $Y^1$  which exists as for identical or different,  $X^2$  to show the halogenated hydrocarbon group, carbon number 1 to 20 straight chain, branched or cyclic alkoxy group, halogen atom of hydrocarbon group, carbon number 1 to 20 univalent of hydrogen atom, carbon number 1 to 20 univalent or amino group of primary, secondary or tertiary mutually, each  $Z^1$  to show fluorinated hydrocarbon group of hydrogen atom, fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent mutually in independence, at same time at least one of  $Z^1$  with fluorinated hydrocarbon group of fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent, hydroxymethyl group or  $-A-R'$  basis (However, as for  $A$  with oxygen atom or difluoro methylene group, as for  $R'$  it is a halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 univalent which is substituted with halogenated hydrocarbon group or hydroxyl group of hydrocarbon group, carbon number 1 to 10 univalent of carbon number 1 to 10 univalent.) it shows each  $R^1$  mutually in independence, as for  $X$  with integer of 0 - 2, as for  $Y$  with integer 3 - 5, as for each  $N$  they are 0 or 1 mutually in independence. }

[0012]



ケイ素含有化合物(a)は、そのケイ素原子が、最上位にあるビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプタン環の2一位ないし3一位に結合している。

また、一般式(2)で表されるケイ素含有化合物(a)は、yが3、4または5の何れかである化合物、あるいはyが異なる2種以上の化合物の混合物であることができる。

【0013】

本発明は、第三に、下記一般式(I)で表される構造単位(以下、[構造単位(I)]という。)および一般式(II)で表される構造単位(以下、[構造単位(II)]という。)群から選ばれる少なくとも1種を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が500～1, 000, 000のポリシロキサン(以下、[ポリシロキサン(A)]という。)からなる。

【0014】

【化 6】

【0015】

silicon atom, bicyclo [ 2.2.1 ] heptane ring which is topmost position has connected the silicon containing compound (A), to 2 -position or 3 -position .

In addition, as for silicon containing compound (A) which is displayed with General Formula (2), Y 3, can be blend of compound of 2 kinds or more where compound, or Y which is 4 or 5 either differs.

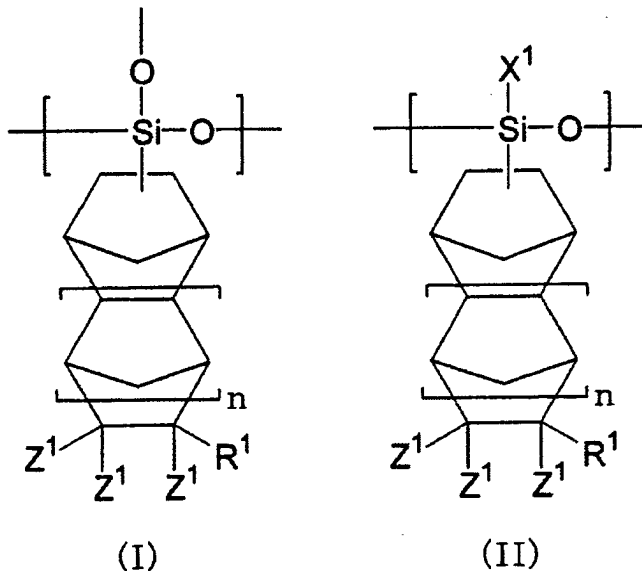
【0013】

structural unit which is displayed with thirdly, below-mentioned General Formula (I)(Below, [structural unit (I) ] with you say. ) it calls this invention and, it possesses at least 1 kind which is chosen from structural unit (Below, [structural unit (II) ] with you say. ) group which is displayed with General Formula (II), average molecular weight based on polystyrene consists of polysiloxane (Below, [polysiloxane (A) ] with you say. ) 500 - 1,000,000 with gel permeation chromatography (GPC) .

【0014】

【Chemical Formula 6】

【0015】



〔一般式(I)および一般式(II)において、X1 は水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子または1級、2級もしくは3級のアミノ基を示し、各Z1 は相互に独立に水素原子、フッ素原子または炭素数1～4の1価のフッ素化炭化水素基を示し、かつZ1 の少なくとも

{In General Formula (I) and General Formula (II) , X1 to show halogenated hydrocarbon group , halogen atom of hydrocarbon group , carbon number 1 to 20 univalent of the hydrogen atom , carbon number 1 to 20 univalent or amino group of primary, secondary or tertiary , each Z1 to show fluorinated hydrocarbon group of the hydrogen atom , fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent mutually in

も1つがフッ素原子または炭素数1～4の1価のフッ素化炭化水素基であり、各R1は相互に独立にヒドロキシメチル基または-A-R'基(但し、Aは酸素原子またはジフルオロメチレン基であり、R'は炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基またはヒドロキシル基で置換された炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基である。)を示し、各nは相互に独立に0または1である。]

【0016】

本発明は、第四に、(イ)ポリシロキサン(A)のうち、酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ易溶性となる樹脂(以下、[ポリシロキサン(A1)]という。)並びに(ロ)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、からなる。

【0017】

以下、本発明について詳細に説明する。

ノルボルネン系化合物( $\alpha$ )一般式( $\alpha$ )におけるZ1およびR1としては、例えば、後述する一般式(1)および一般式(2)におけるそれぞれZ1およびR1について例示する基と同様のものを挙げることができる。

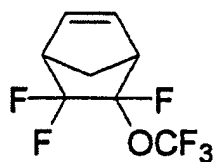
【0018】

本発明において、好ましいノルボルネン系化合物( $\alpha$ )の具体例としては、下記式( $\alpha-1-1$ )～式( $\alpha-1-28$ )で表される化合物、下記式( $\alpha-2-1$ )～式( $\alpha-2-28$ )で表される化合物等を挙げることができる。

【0019】

【化7】

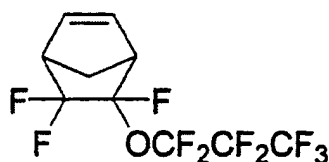
【0020】



( $\alpha-1-1$ )



( $\alpha-1-2$ )



( $\alpha-1-3$ )

independence, at same time the at least one of Z 1 with fluorinated hydrocarbon group of fluorine atom or carbon number 1 to 4 univalent, as for each R1 mutually in independence hydroxymethyl group or -A-R' basis (However, as for A with oxygen atom or difluoro methylene group, as for R' it is a halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 univalent which is substituted with halogenated hydrocarbon group or hydroxyl group of hydrocarbon group, carbon number 1 to 10 univalent of carbon number 1 to 10 univalent.) showing, Each N is 0 or 1 mutually in independence. }

【0016】

this invention, when in fourth, among (J2) polysiloxane (A), with resin of alkali insolubility or alkali poorly soluble which possesses acid-labile group, said acid-labile group dissociated doing, resin which becomes easily alkali-dissolved (Below, [polysiloxane (A1)] with you say.) and consists of radiation-sensitive resin composition, which designates that (jp2) radiation-sensitive acid generator is contained as feature.

【0017】

You explain in detail below, concerning this invention.

As Z1 and R1 in norbornene compound ( $\alpha$ ) General Formula ( $\alpha$ ), for example the General Formula which it mentions later (1) and those which are similar to the basis which is illustrated concerning respective Z1 and R1 in General Formula (2) can be listed.

【0018】

Regarding to this invention, below-mentioned formula ( $\alpha-1-1$ ) - compound, below-mentioned system which is displayed with type ( $\alpha-1-1-28$ ) ( $\alpha-2-1$ ) - you can list compound etc which is displayed with type ( $\alpha-2-28$ ) as the embodiment of desirable norbornene compound ( $\alpha$ ).

【0019】

[Chemical Formula 7]

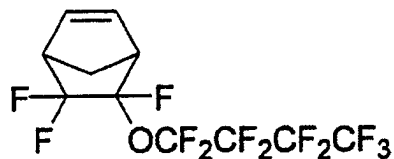
【0020】

【化 8】

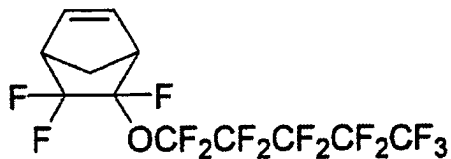
[Chemical Formula 8]

【0021】

【0021】



(α-1-4)



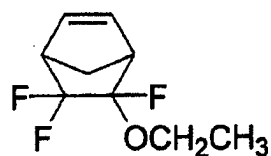
(α-1-5)

【化 9】

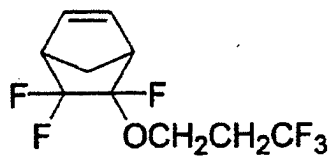
[Chemical Formula 9]

【0022】

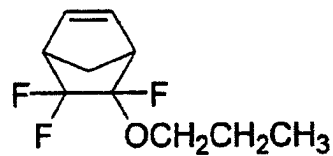
【0022】



(α-1-6)



(α-1-7)



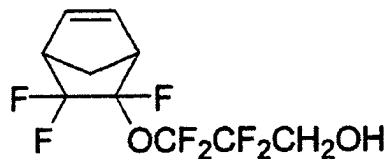
(α-1-8)

【化 10】

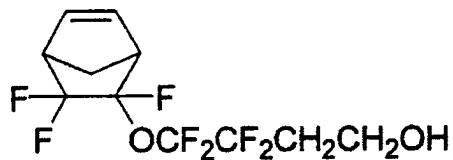
[Chemical Formula 10]

【0023】

【0023】



(α-1-9)



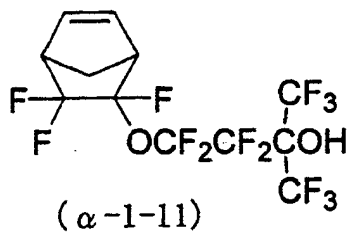
(α-1-10)

【化 11】

[Chemical Formula 11]

【0024】

【0024】

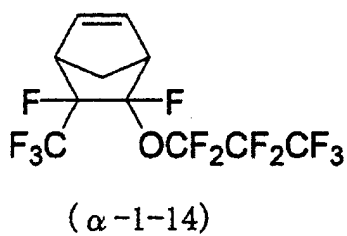
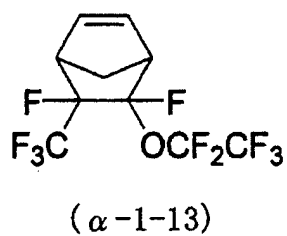
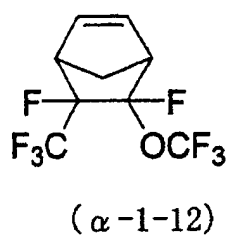


【化 12】

[Chemical Formula 12]

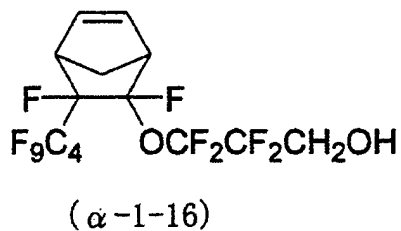
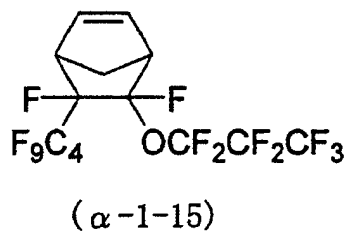
[0025]

[0025]



【化 13】

[Chemical Formula 13]



[0026]

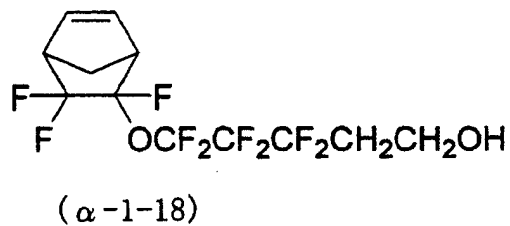
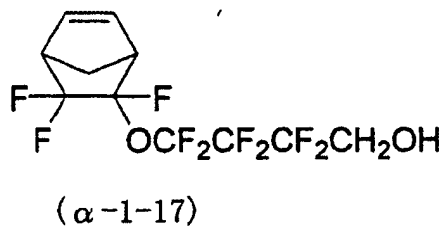
[0026]

【化 14】

[Chemical Formula 14]

[0027]

[0027]

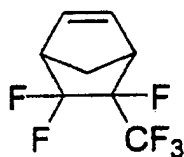


【化 15】

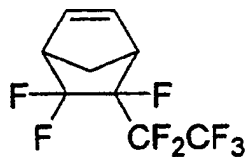
[Chemical Formula 15]

【0028】

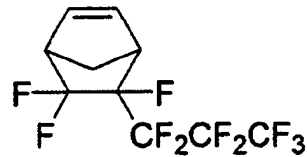
【0028】



(α-1-19)



(α-1-20)



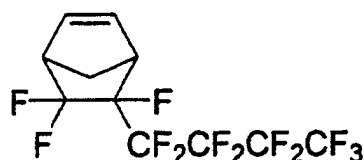
(α-1-21)

【化 16】

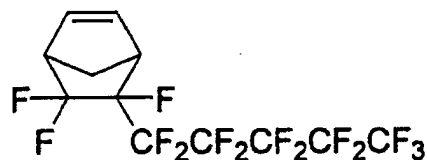
[Chemical Formula 16]

【0029】

【0029】



(α-1-22)



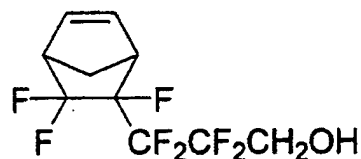
(α-1-23)

【化 17】

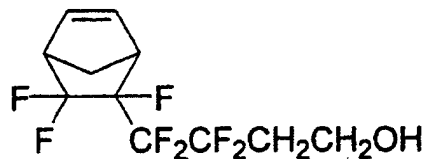
[Chemical Formula 17]

【0030】

【0030】



(α-1-24)



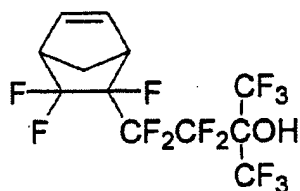
(α-1-25)

【化 18】

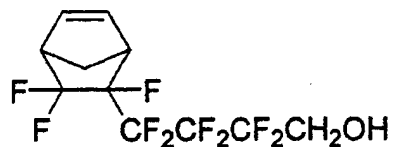
[Chemical Formula 18]

【0031】

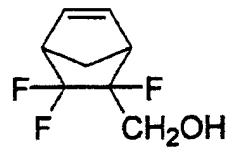
【0031】



(α-1-26)



(α-1-27)



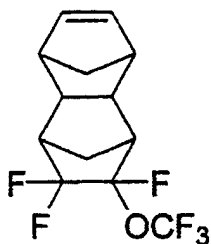
(α-1-28)

【化 19】

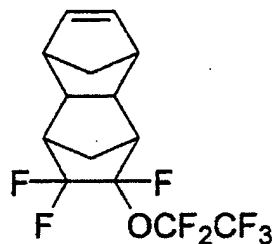
[Chemical Formula 19]

【0032】

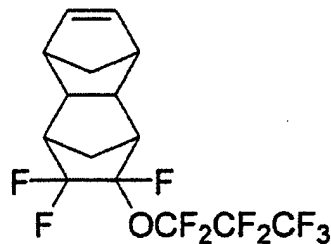
[0032]



(α-2-1)



(α-2-2)



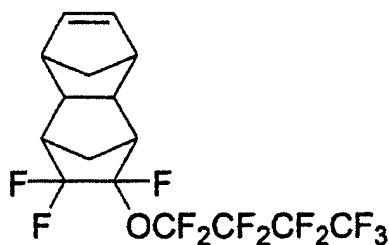
(α-2-3)

【化 20】

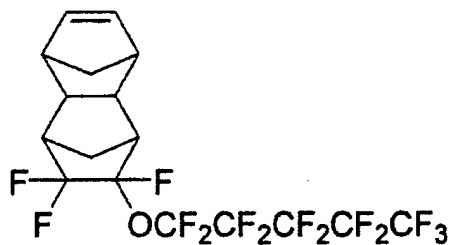
[Chemical Formula 20]

【0033】

[0033]



(α-2-4)



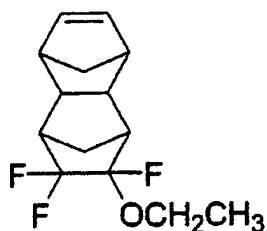
(α-2-5)

【化 21】

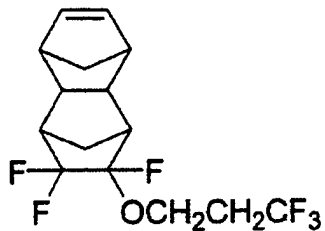
[Chemical Formula 21]

【0034】

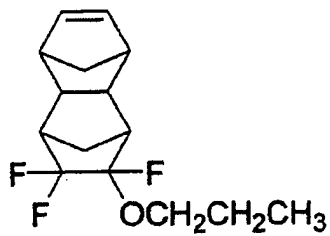
[0034]



(α-2-6)



(α-2-7)



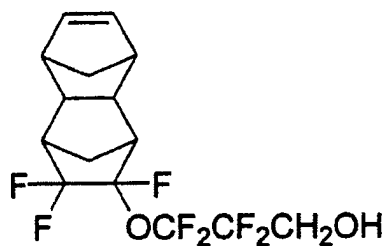
(α-2-8)

【化 22】

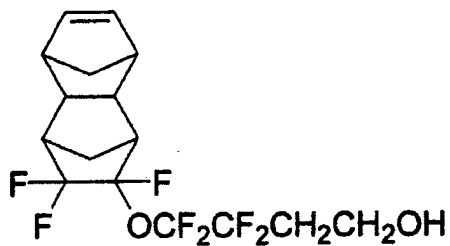
[Chemical Formula 22]

【0035】

【0035】



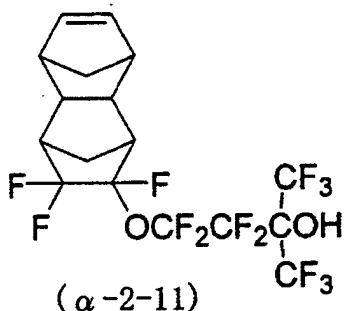
(α-2-9)



(α-2-10)

【化 23】

[Chemical Formula 23]



(α-2-11)

【0036】

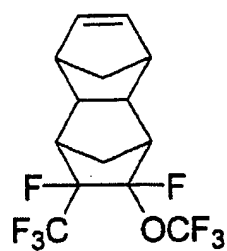
【0036】

【化 24】

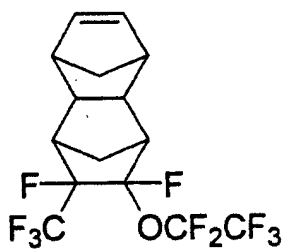
[Chemical Formula 24]

【0037】

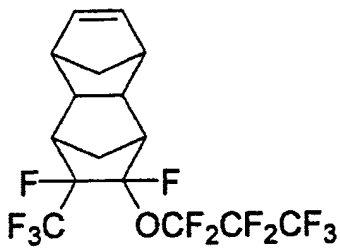
【0037】



(α-2-12)



(α-2-13)



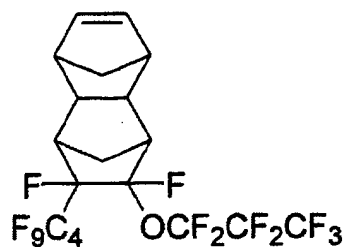
(α-2-14)

【化 25】

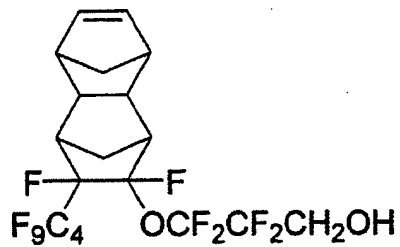
[Chemical Formula 25]

【0038】

【0038】



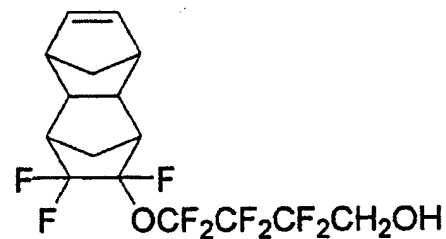
(α-2-15)



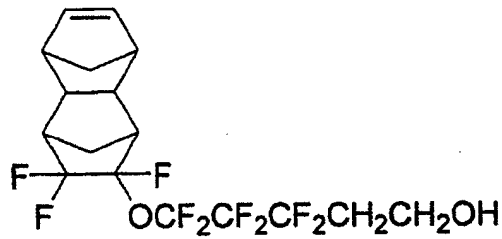
(α-2-16)

【化 26】

[Chemical Formula 26]



(α-2-17)



(α-2-18)

【0039】

【0039】

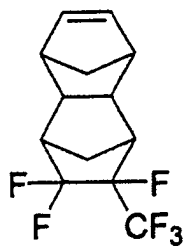
【化 27】

[Chemical Formula 27]

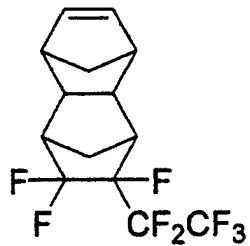
【0040】

【0040】

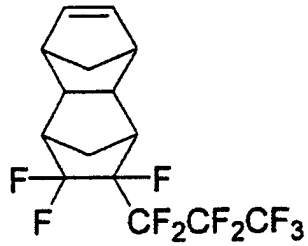




(α-2-19)



(α-2-20)



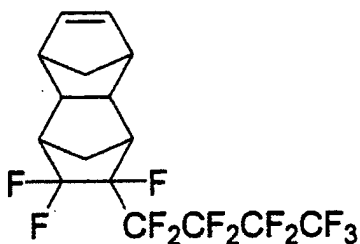
(α-2-21)

【化 28】

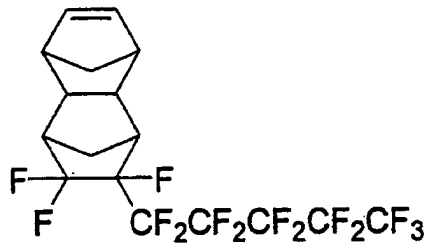
[Chemical Formula 28]

【0041】

【0041】



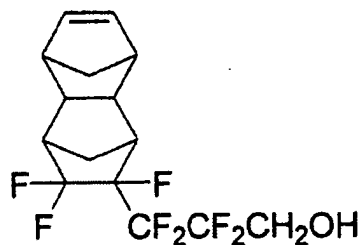
(α-2-22)



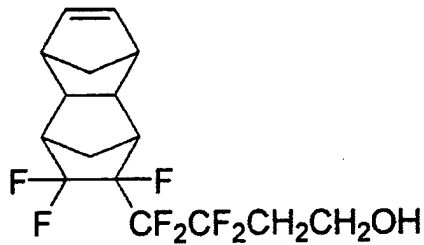
(α-2-23)

【化 29】

[Chemical Formula 29]



(α-2-24)



(α-2-25)

【0042】

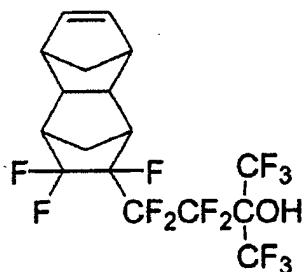
【0042】

【化 30】

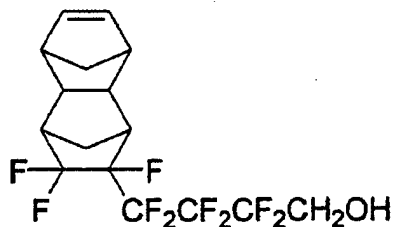
[Chemical Formula 30]

【0043】

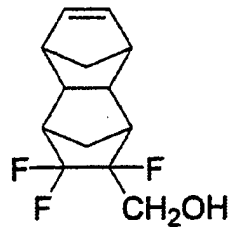
【0043】



(α-2-26)



(α-2-27)



(α-2-28)

これらのノルボルネン系化合物(α)のうち、特に、式(α-1-1)、式(α-1-2)、式(α-1-3)、式(α-1-9)、式(α-1-11)、式(α-1-17)、式(α-1-19)、式(α-1-24)、式(α-1-25)、式(α-1-26)、式(α-1-28)、式(α-2-3)、式(α-2-9)、式(α-2-17)、式(α-2-19)、式(α-2-24)、式(α-2-25)、式(α-2-26)または式(α-2-28)で表される化合物等が好ましい。

[0044]

ノルボルネン系化合物(α)は、例えば、対応するビニル化合物とシクロペンタジエンとのディールス・アルダー反応によって合成することができる。

[0045]

ノルボルネン系化合物(α)は、特に、下記するケイ素含有化合物(a)の合成原料として有用であるほか、関連するノルボルネン誘導体やノルボルナン誘導体の合成原料、ポリマーの合成原料等としても使用することができる。

[0046]

ケイ素含有化合物(a)一般式(1)および一般式(2)において、Z1の炭素数1~4の1価のフッ素化炭化水素基としては、例えば、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル基、3,3,3,2,2-ペンタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、4,4,4-トリフルオロ-n-ブチル基、4,4,4,3,3-ペンタフルオロ-n-ブチル基、4,4,4,3,3,2,2-ヘプタフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-n-ブチル基等を挙げることができる。

Z1としては、フッ素原子、トリフルオロメチル

Among these norbornene compound (α), especially, formula (α-1-1), formula (α-1-2), formula (α-1-3), formula (α-1-9), formula (α-1-11), formula (α-1-17), formula (α-1-19), formula (α-1-24), formula (α-1-25), formula (α-1-26), formula (α-1-28), formula (α-2-3), formula (α-2-9), formula (α-2-17), formula (α-2-19), formula (α-2-24), formula (α-2-25), formula (α-2-26) or the compound etc which is displayed with type (α-2-28) is desirable.

[0044]

for example it can synthesize norbornene compound (α), with Diels-Alder reaction of the vinyl compound and cyclopentadiene which correspond.

[0045]

As for norbornene compound (α), besides it is useful especially, as the synthesis raw material of silicon containing compound (A) which description below is done, making the norbornene derivative and synthesis raw material etc of synthesis raw material, polymer of norbornane derivative it is related, you can use.

[0046]

silicon containing compound (A) General Formula (1) and in General Formula (2), as fluorinated hydrocarbon group of carbon number 1 to 4 univalent of Z1, for example trifluoromethyl group, 2,2,2-trifluoroethyl group, pentafluoroethyl group, 3,3,3-trifluoro-n-propyl group, 3,3,3,2,2-penta fluoro-n-propyl group, heptafluoro-n-propyl group, 4,4,4-trifluoro-n-butyl group, 4,4,4,3,3-penta fluoro-n-butyl group, 4,4,4,3,3,2,2-heptafluoro-n-butyl group, nonafluoro-n-butyl group etc can be listed.

As Z1, fluorine atom, trifluoromethyl group, nonafluoro-

基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基等が好ましく、複数存在するZ1 の2つ以上がフッ素原子である場合が特に好ましい。

[0047]

また、R1 が-A-R' 基であるとき、R' の炭素数1~10の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクタチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基；フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等の芳香族炭化水素基；ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、アダマンチル基等の有橋式炭化水素基等を挙げることができる。

これらの1価の炭化水素基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等が好ましい。

[0048]

また、R' の炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記炭素数1~10の1価の炭化水素基を、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等の1種以上あるいは1個以上、好ましくは1個以上のフッ素原子で置換した基(以下、[フッ素化炭化水素基]という。)挙げることができる。

[0049]

好ましいフッ素化炭化水素基の具体例としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、4, 4, 4-トリフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2-ヘプタフルオロ-*n*-ブチル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基、5, 5, 5-トリフルオロ-*n*-ペンチル基、5, 5, 5, 4, 4-ペンタフルオロ-*n*-ペンチル基、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ヘプタフルオロ-*n*-ペンチル基、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3, 2-ノナフルオロ-*n*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-オクチル基、パーフルオロ-*n*-オクテ

*n*-butyl group etc is desirable, plural when 2 or more of the Z1 which exists are fluorine atom especially is desirable.

[0047]

In addition, when R1 is -A-R' basis, the for example methyl group, ethyl group, N-propyl group, I-propyl group, n-butyl group, 2- methyl propyl group, 1- methyl propyl group, t-butyl group, N-pentyl group, 3- methyl butyl group, neopentyl group, n-hexyl group, N-heptyl group, n-octyl group, 2- ethylhexyl group, N-nonyl group, N-decyl group, cyclobutyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group or other straight chain, branched or cyclic alkyl group; phenyl group, O-tolyl group, M-XQPQ Q p p t N- X Q p p U I - X Q p p v N - X Q p p W N - X Q p p X N - X Q p p Y N - X Q p Q p o - X Q p Q Q m - X Q p Q r p - X Q p Q S; al - naphthyl group, the; be - naphthyl group or other aromatic hydrocarbon group; norbornyl group, tricyclodecanyl group, tetra cyclodecanyl group, adamantyl group or other bridged hydrocarbon basis etc can be listed as hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 univalent of R' ; . tolyl group, tolyl group, benzyl group, phenethyl group,

Among hydrocarbon group of these univalent, methyl group, ethyl group, n-propyl group, n-butyl group etc is desirable.

[0048]

In addition, hydrocarbon group of for example aforementioned carbon number 1 to 10 univalent, group which is substituted with fluorine atom of for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom or other one kind or more or one or more, preferably one or more (Below, [fluorinated hydrocarbon group] with you say.) can be listed as halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 univalent of R' ; .

[0049]

As embodiment of desirable fluorinated hydrocarbon group, trifluoromethyl group, 2,2,2-trifluoroethyl group, pentafluoroethyl group, 3,3,3- trifluoro - N-propyl group, 3,3,3,2,2- penta fluoro - N-propyl group, heptafluoro - N-propyl group, 4,4,4- trifluoro - n-butyl group, 4,4,4,3,3- penta fluoro - n-butyl group, 4,4,4,3,3,2,2- heptafluoro - n-butyl group, nonafluoro - n-butyl group, 5,5,5- trifluoro - N-pentyl group, 5,5,5,4,4- penta fluoro - N-pentyl group, 5,5,5,4,4,3,3- heptafluoro - N-pentyl group, 5,5,5,4,4,3,3,2,2- nonafluoro - N-pentyl group, perfluoro - N-XQPQ Q p p r N- X Q p p S N - X Q p p t N - X Q p p U N - X Q p p v N - X Q p p W N - X Q p p X N - X Q p p Y N - X Q p Q p etc can be listed. pentyl group, perfluoro - n-octyl group

ル基等を挙げることができる。

[0050]

これらのフッ素化炭化水素基のうち、特に、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基等が好ましい。

[0051]

また、R' のヒドロキシル基で置換された炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、炭素数1~10の1価の炭化水素基を1個以上のヒドロキシル基と、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等の1種以上あるいは1個以上、好ましくは1個以上のフッ素原子とで置換した基(以下、[ヒドロキシル基含有フッ素化炭化水素基]という。)挙げることができる。

[0052]

好ましいヒドロキシル基含有フッ素化炭化水素基としては、例えば、1, 1-ジフルオロ-2-ヒドロキエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-4-ヒドロキシ-n-ブチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-3, 3-ジ(トリフルオロメチル)-3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-4-ヒドロキシ-n-ブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-5-ヒドロキシ-n-ペンチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロ-5-ヒドロキシ-n-ペンチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5-デカフルオロ-6-ヒドロキシ-n-ヘキシル基等を挙げることができる。

[0053]

これらのヒドロキシル基含有フッ素化炭化水素基のうち、特に、1, 1-ジフルオロ-2-ヒドロキエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-4-ヒドロキシ-n-ブチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-3, 3-ジ(トリフルオロメチル)-3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-4-ヒドロキシ-n-ブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-5-ヒドロキシ-n-ペンチル基等が好ましい。

[0054]

[0050]

Among these fluorinated hydrocarbon group, especially, trifluoromethyl group, 2,2,2-trifluoroethyl group, pentafluoroethyl group, 3,3,3-trifluoro-n-propyl group, 3,3,3,2,2-pentafluoro-n-propyl group, heptafluoro-n-propyl group, nonafluoro-n-butyl group, perfluoro-n-pentyl group etc is desirable.

[0051]

In addition, hydrocarbon group of for example carbon number 1 to 10 univalent hydroxyl group of one or more and the group which with fluorine atom, chlorine atom, bromine atom or other one kind or more or fluorine atom of one or more, preferably one or more is substituted (Below, [hydroxyl group-containing fluorinated hydrocarbon group] with you say.) can be listed as halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 10 univalent which is substituted with the hydroxyl group of R'.

[0052]

As desirable hydroxyl group-containing fluorinated hydrocarbon group, for example 1,1-di fluoro-2-hydroxyethyl group, 1,1,2,2-tetrafluoro-3-hydroxy-n-propyl group, 1,1,2,2-tetrafluoro-4-hydroxy-n-butyl group, 1,1,2,2-tetrafluoro-3,3-di(trifluoromethyl)-3-hydroxy-n-propyl group, 1,1,2,2,3,3-hexafluoro-4-hydroxy-n-butyl group, 1,1,2,2,3,3-hexafluoro-5-hydroxy-n-pentyl group, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluoro-5-hydroxy-n-pentyl group, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-decafluoro-6-hydroxy-n-hexyl group etc can be listed.

[0053]

Among these hydroxyl group-containing fluorinated hydrocarbon group, especially, 1 and 1-di fluoro-2-hydroxyethyl group, 1,1,2,2-tetrafluoro-3-hydroxy-N-propyl group, 1,1,2,2-tetrafluoro-4-hydroxy-n-butyl group, 1,1,2,2-tetrafluoro-3,3-di(trifluoromethyl)-3-hydroxy-N-propyl group, 1,1,2,2,3,3-hexafluoro-4-hydroxy-n-butyl group, 1,1,2,2,3,3-hexafluoro-5-hydroxy-N-pentyl group etc are desirable.

[0054]

また、一般式(1)におけるxとしては、0または1が好ましく、一般式(1)および一般式(2)におけるnとしてはそれぞれ、0および1がともに好ましい。

#### [0055]

また、X1 およびX2 の炭素数1~20の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基；フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等の芳香族炭化水素基；ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、アダマンチル基等の有橋式炭化水素基等を挙げることができる。

これらの1価の炭化水素基のうち、メチル基、エチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基等が好ましい。

#### [0056]

また、X1 およびX2 の炭素数1~20の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、X1 およびX2 の前記1価の炭化水素基を1種以上あるいは1個以上のハロゲン原子、好ましくは1個以上のフッ素原子で置換した基、より具体的には、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、ヘptaフルオロ-n-プロピル基、4, 4, 4-トリフルオロ-n-ブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-n-ブチル基、ペンタフルオロフェニル基、4-tert-ブトキシテトラフルオロフェニル基等を挙げることができる。

#### [0057]

また、X1 およびX2 のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

これらのハロゲン原子のうち、フッ素原子、塩素原子が好ましい。

また、X1 およびX2 の2級もしくは3級のアミ

In addition, 0 or 1 are desirable as X in General Formula (1), General Formula (1) and as N in General Formula (2) respectively, 0 and 1 is desirable together.

#### [0055]

In addition, the for example methyl group, ethyl group, N-propyl group, I-propyl group, n-butyl group, 2- methyl propyl group, 1- methyl propyl group, t-butyl group, N-pentyl group, 3- methyl butyl group, neopentyl group, n-hexyl group, N-heptyl group, n-octyl group, 2- ethylhexyl group, N-nonyl group, N-decyl group, N-dodecyl group, N-XQPQ Q p p r N- X Q p p S I- X Q p p t N- X Q p p U N- X Q p p v N- X Q p p W N- X Q p p X N- X Q p p Y N- X Q p p N- X Q p Q Q N- X Q p Q r o- X Q p Q S m- X Q p Q t p- X Q p Q U; al -naphthyl group, the; be -naphthyl group or other aromatic hydrocarbon group ; norbornyl group, tricyclodecanyl group, tetra cyclodecanyl group, adamantyl group or other bridged hydrocarbon basisetc can be listed as hydrocarbon group of carbon number 1 to 20 univalent of X1 and X2. tetradecyl group, hexadecyl group, octadecyl group, cyclobutyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group or other straight chain, branched or cyclic alkyl group ; phenyl group, tolyl group, tolyl group, tolyl group, benzyl group, phenethyl group,

Among hydrocarbon group of these univalent, methyl group, ethyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, norbornyl group, tetra cyclodecanyl group etc is desirable.

#### [0056]

In addition, for example X1 and hydrocarbon group of aforementioned monovalent of X2 group, which is substituted with fluorine atom of halogen atom, preferably one or more of one kind or more or one or more more concretely, trifluoromethyl group, 2,2,2-trifluoroethyl group, 3,3,3-trifluoro - n-propyl group, heptafluoro - n-propyl group, 4,4,4- trifluoro - n-butyl group, 3,3,4,4,4- penta fluoro - n-butyl group, pentafluorophenyl group, 4- t-butoxy tetrafluorophenyl group etc can be listed as halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 20 univalent of X1 and X2.

#### [0057]

In addition, for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom etc can be listed as halogen atom of X1 and X2.

Among these halogen atom, fluorine atom, chlorine atom is desirable.

In addition, for example methylamino group, ethylamino

ノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、*i*-プロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、フェニルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*i*-プロピルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等を挙げることができる。

X1 およびX2 のアミノ基としてはそれぞれ、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が好ましい。

[0058]

また、X2 の炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプシルオキシ基、*n*-オクタシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

[0059]

一般式(1)におけるX1 としては、特に、メチル基、エチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、4, 4, 4-トリフルオロ-*n*-ブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-*n*-ブチル基、ペンタフルオロフェニル基、4-*t*-ブトキシテトラフルオロフェニル基、フッ素原子、塩素原子、ジメチルアミノ基等が好ましい。

[0060]

また、一般式(2)におけるX2 としては、特に、メチル基、エチル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、4, 4, 4-トリフルオロ-*n*-ブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-*n*-ブチル基、ペンタフルオロフェニル基、4-*t*-ブトキシテトラフルオロフェニル基、フッ素原子、塩素原子、ジメチルアミノ基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

[0061]

group, *n*-propyl amino group, *i*-propyl amino group, *n*-butyl amino group, cyclopentyl amino group, cyclohexyl amino group, phenylamino group, benzylamino group, dimethylamino group, diethyl amino group, di-*i*-propyl amino group, dicyclo pentyl amino group, dicyclohexyl amino group, diphenylamino group, dibenzyl amino group etc can be listed as the secondary of X1 and X2 or amino group of terniery .

As amino group of X1 and X2 respectively, amino group, dimethylamino group, diethyl amino group, dicyclo pentyl amino group, dicyclohexyl amino group, diphenylamino group etc is desirable.

[0058]

In addition, for example methoxy group, ethoxy group, *N*-propoxy group, *I*-propoxy group, *N*-butoxy group, 2-methyl propoxy group, 1- methyl propoxy group, *T*-butoxy group, *N*-pentyloxy group, *n*-hexyl oxy group, *N*-heptyl oxy group, *n*-octyl oxy group, *N*-nonyl oxy group, *N*-XQPP Q p p Q N- X Q p p r I- X Q p p S N- X Q p p t t- X Q p p U N- X Q p p v N- X Q p p W N- X Q p p X N- X Q p p Y N- X Q p Q p N- X Q p Q Q N- X Q p Q r N- X Q p Q S etc can be listed as carbon number 1 to 20 straight chain, branched or cyclic alkoxy group of X2. decyl oxy group, dodecyl oxy group, tetradecyl oxy group, hexadecyl oxy group, octadecyl oxy group, cyclopentyl oxy group, cyclohexyloxy group

Among these alkoxy group, methoxy group, ethoxy group etc is desirable.

[0059]

Especially, methyl group, ethyl group, 3,3,3- trifluoro -*n*-propyl group, 4,4,4- trifluoro -*n*-butyl group, 3,3,4,4,4- penta fluoro -*n*-butyl group, pentafluorophenyl group, 4-*t*-butoxy tetrafluorophenyl group, fluorine atom, chlorine atom, dimethylamino group etc is desirable as X 1 in the General Formula (1).

[0060]

In addition, especially, methyl group, ethyl group, 3,3,3- trifluoro -*n*-propyl group, 4,4,4- trifluoro -*n*-butyl group, 3,3,4,4,4- penta fluoro -*n*-butyl group, pentafluorophenyl group, 4-*t*-butoxy tetrafluorophenyl group, fluorine atom, chlorine atom, dimethylamino group, methoxy group, ethoxy group etc is desirable as X2 in General Formula (2).

[0061]

本発明において、好ましいケイ素含有化合物(a)の具体例としては、下記式(1-1-1)～式(1-1-72)で表される化合物、下記式(1-2-1)～式(1-2-72)で表される化合物等を挙げることができる。

【0062】

【化 31】

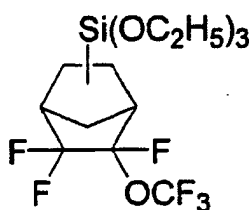
【0063】

Regarding to this invention, below-mentioned formula (1 - 1 - 1) - compound , below-mentioned system which is displayed with type (1 - 1 - 72) (1 - 2 - 1) - you can list compound etc which is displayed with type (1 - 2 - 72) as the embodiment of desirable silicon containing compound (A).

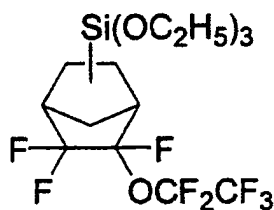
【0062】

【Chemical Formula 31】

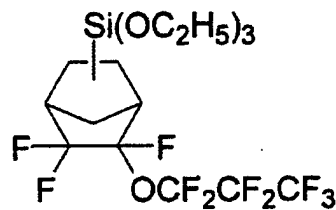
【0063】



(1-1-1)



(1-1-2)



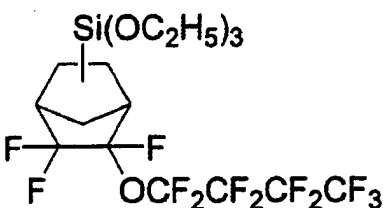
(1-1-3)

【化 32】

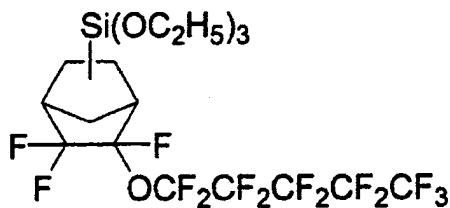
【0064】

【Chemical Formula 32】

【0064】



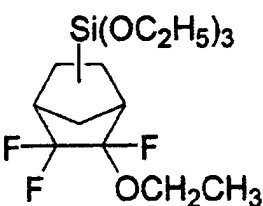
(1-1-4)



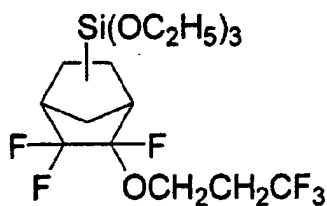
(1-1-5)

【化 33】

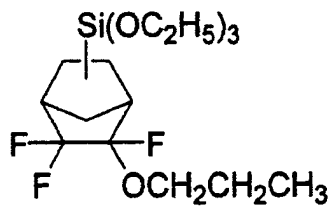
【Chemical Formula 33】



(1-1-6)



(1-1-7)



(1-1-8)

【0065】

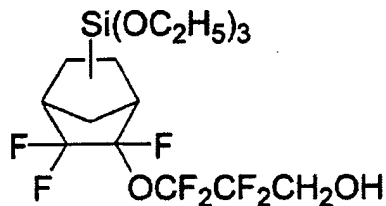
【0065】

【化 34】

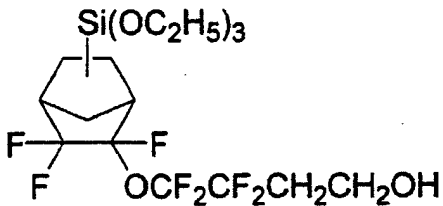
[Chemical Formula 34]

[0066]

[0066]



(1-1-9)



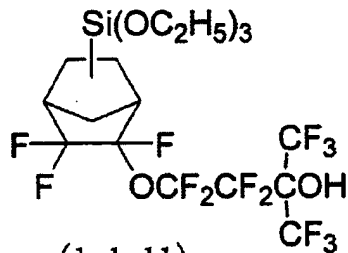
(1-1-10)

【化 35】

[Chemical Formula 35]

[0067]

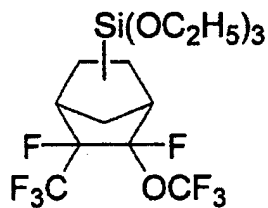
[0067]



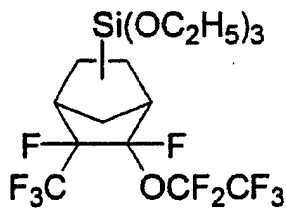
(1-1-11)

【化 36】

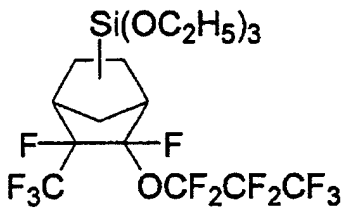
[Chemical Formula 36]



(1-1-12)



(1-1-13)



(1-1-14)

[0068]

[0068]

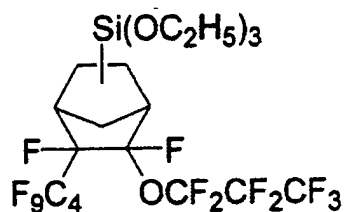
【化 37】

[Chemical Formula 37]

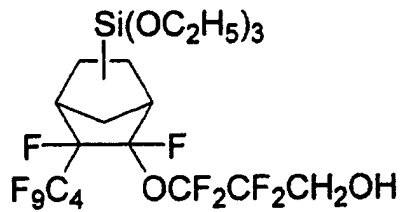
[0069]

[0069]





(1-1-15)



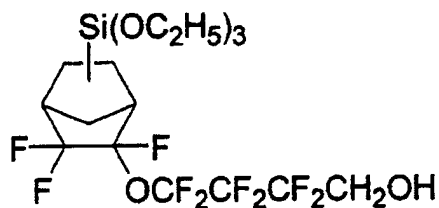
(1-1-16)

【化 38】

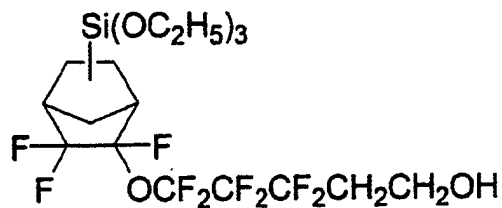
【0070】

[Chemical Formula 38]

[0070]



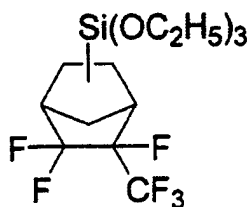
(1-1-17)



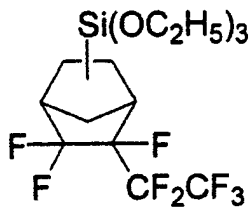
(1-1-18)

【化 39】

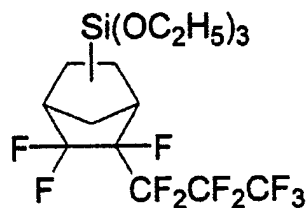
[Chemical Formula 39]



(1-1-19)



(1-1-20)



(1-1-21)

【0071】

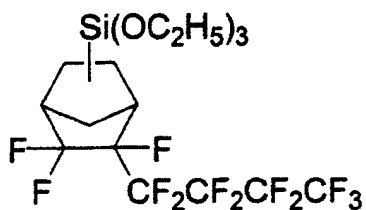
[0071]

【化 40】

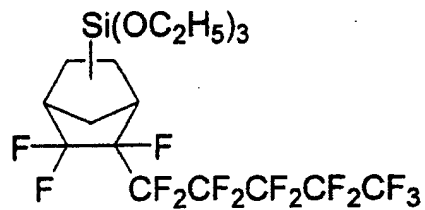
【0072】

[Chemical Formula 40]

[0072]



(1-1-22)



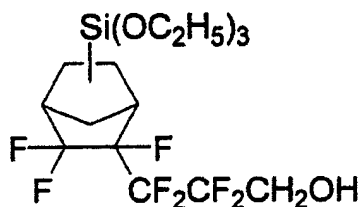
(1-1-23)

【化 41】

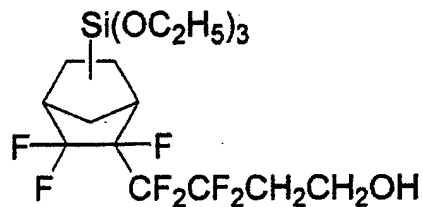
[Chemical Formula 41]

[0073]

[0073]



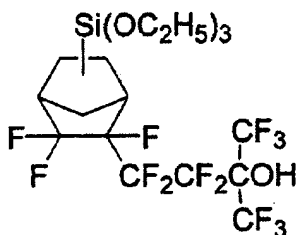
(1-1-24)



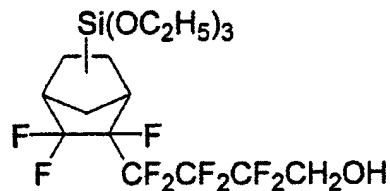
(1-1-25)

【化 42】

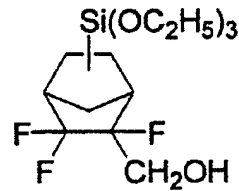
[Chemical Formula 42]



(1-1-26)



(1-1-27)



(1-1-28)

[0074]

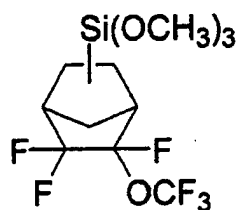
[0074]

【化 43】

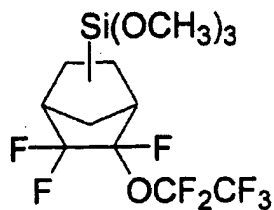
[Chemical Formula 43]

[0075]

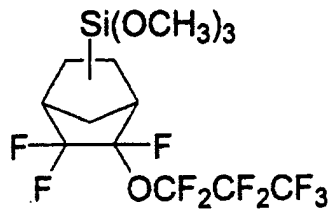
[0075]



(1-1-29)



(1-1-30)



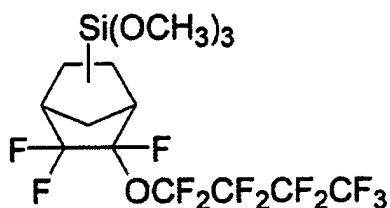
(1-1-31)

【化 44】

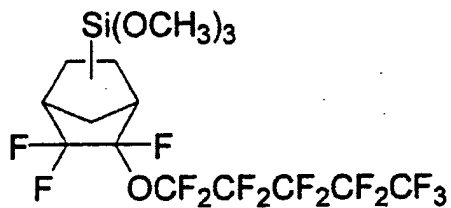
[Chemical Formula 44]

[0076]

[0076]



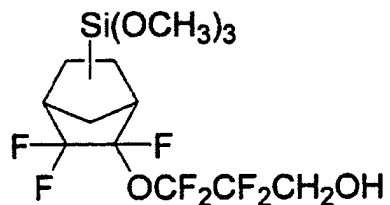
(1-1-32)



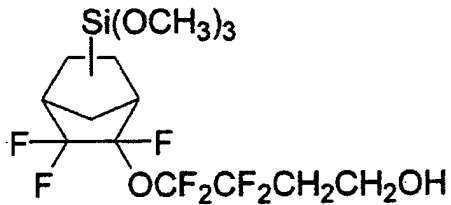
(1-1-33)

【化 45】

[Chemical Formula 45]



(1-1-34)



(1-1-35)

[0077]

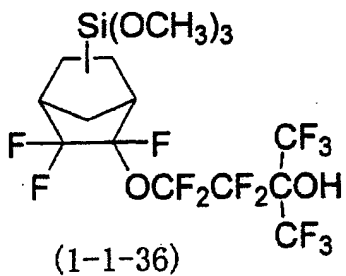
[0077]

【化 46】

[Chemical Formula 46]

[0078]

[0078]

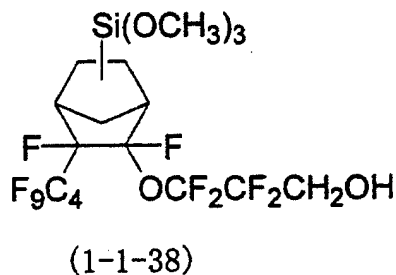
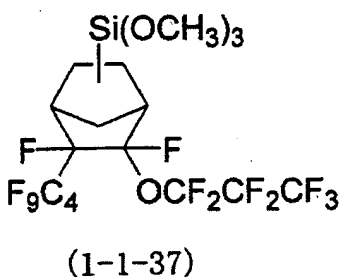


【化 47】

[Chemical Formula 47]

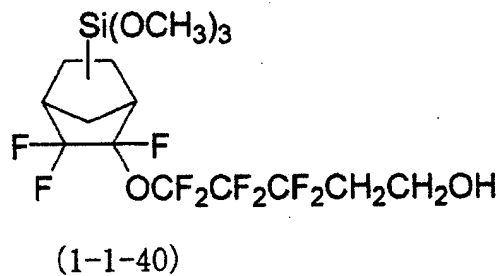
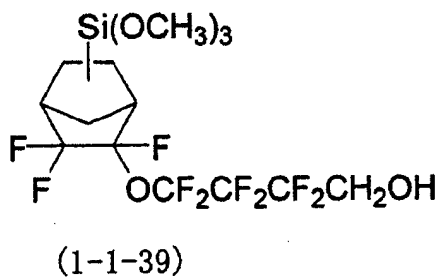
【0079】

【0079】



【化 48】

[Chemical Formula 48]



【0080】

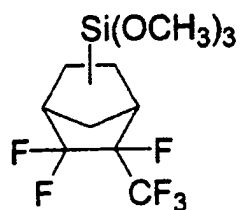
【0080】

【化 49】

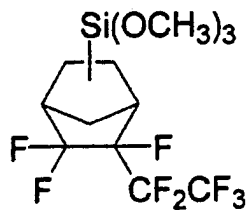
[Chemical Formula 49]

【0081】

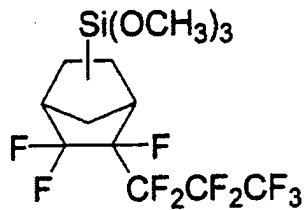
【0081】



(1-1-41)



(1-1-42)



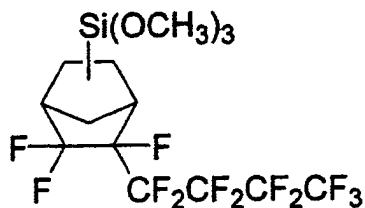
(1-1-43)

【化 50】

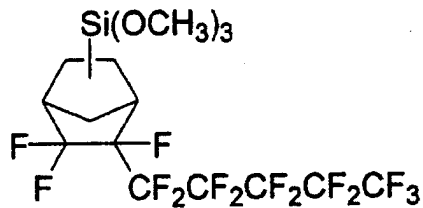
[Chemical Formula 50]

[0082]

[0082]



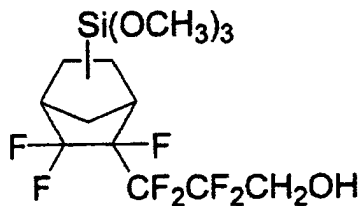
(1-1-44)



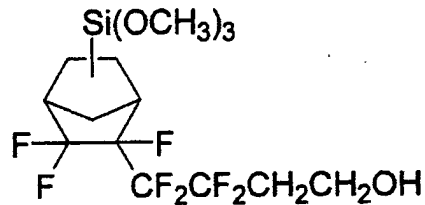
(1-1-45)

【化 51】

[Chemical Formula 51]



(1-1-46)



(1-1-47)

[0083]

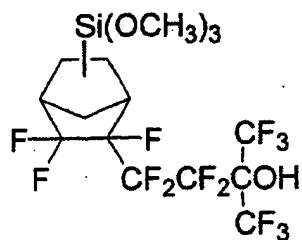
[0083]

【化 52】

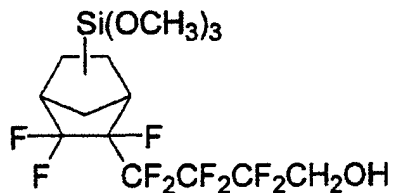
[Chemical Formula 52]

[0084]

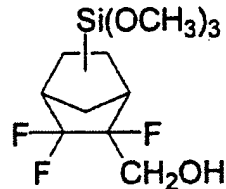
[0084]



(1-1-48)



(1-1-49)



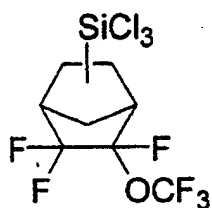
(1-1-50)

【化 53】

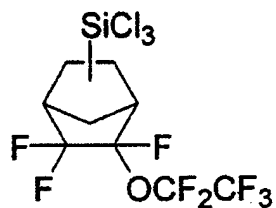
[Chemical Formula 53]

【0085】

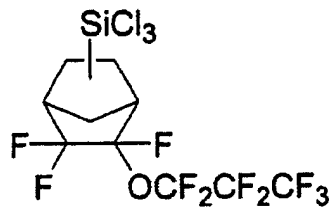
【0085】



(1-1-51)



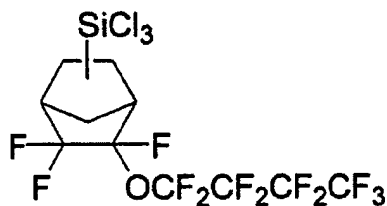
(1-1-52)



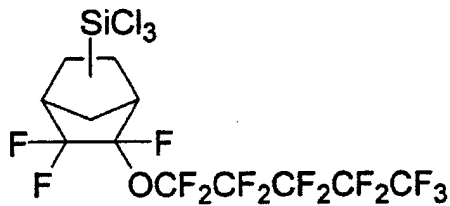
(1-1-53)

【化 54】

[Chemical Formula 54]



(1-1-54)



(1-1-55)

【0086】

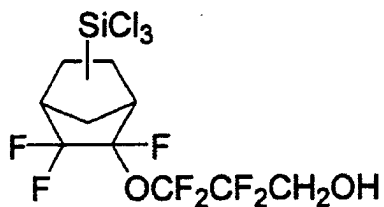
【0086】

【化 55】

[Chemical Formula 55]

【0087】

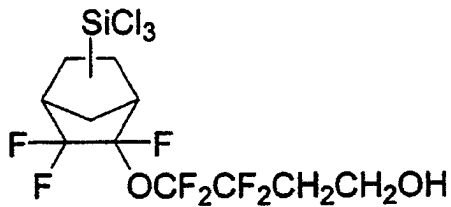
【0087】



(1-1-56)

【化 56】

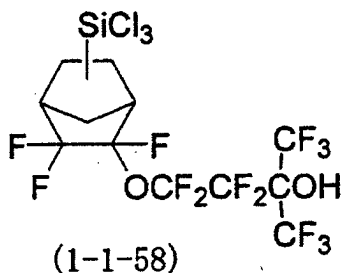
[0088]



(1-1-57)

[Chemical Formula 56]

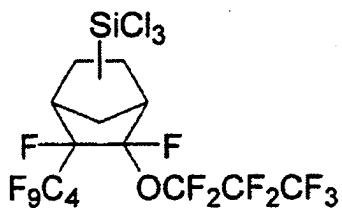
[0088]



(1-1-58)

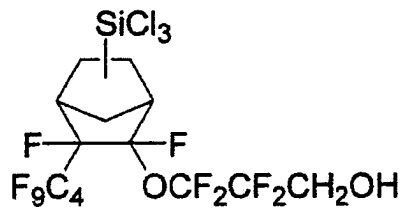
【化 57】

[Chemical Formula 57]



(1-1-59)

[0089]



(1-1-60)

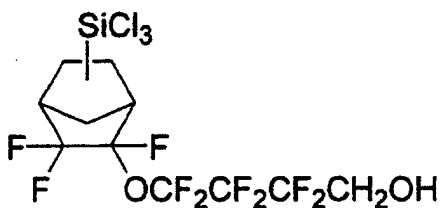
[0089]

【化 58】

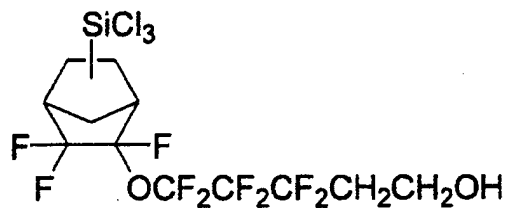
[0090]

[Chemical Formula 58]

[0090]



(1-1-61)



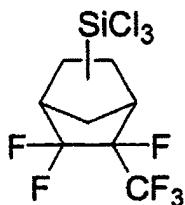
(1-1-62)

【化 59】

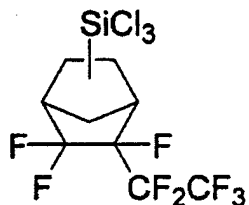
【0091】

[Chemical Formula 59]

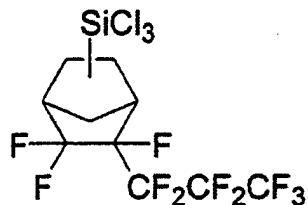
【0091】



(1-1-63)



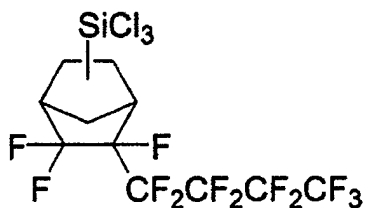
(1-1-64)



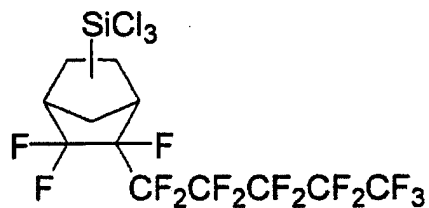
(1-1-65)

【化 60】

[Chemical Formula 60]



(1-1-66)



(1-1-67)

【0092】

【0092】

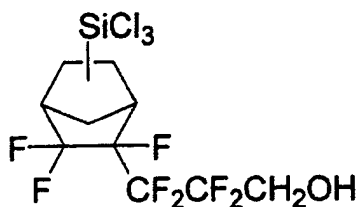
【化 61】

【0093】

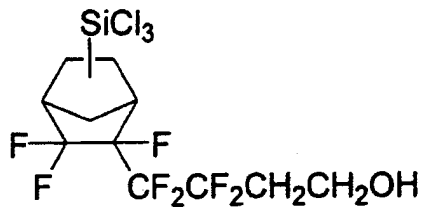
[Chemical Formula 61]

【0093】





(1-1-68)



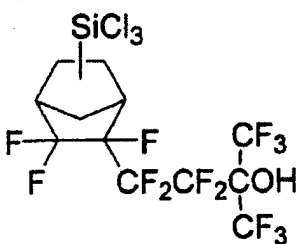
(1-1-69)

【化 62】

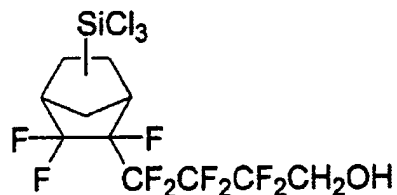
[Chemical Formula 62]

【0094】

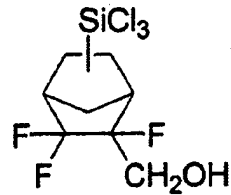
【0094】



(1-1-70)



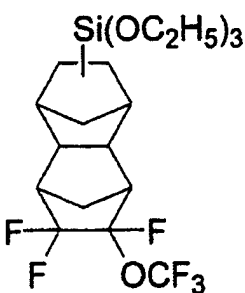
(1-1-71)



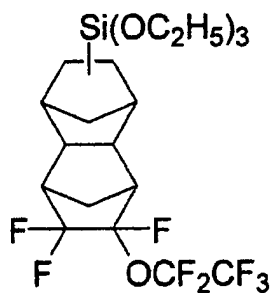
(1-1-72)

【化 63】

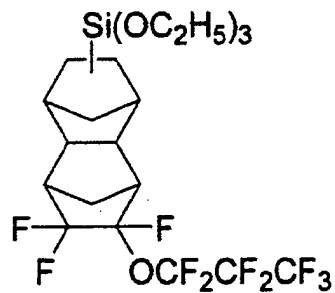
[Chemical Formula 63]



(1-2-1)



(1-2-2)



(1-2-3)

【0095】

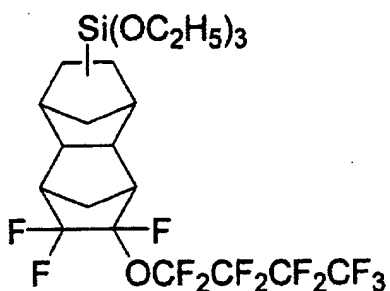
【0095】

【化 64】

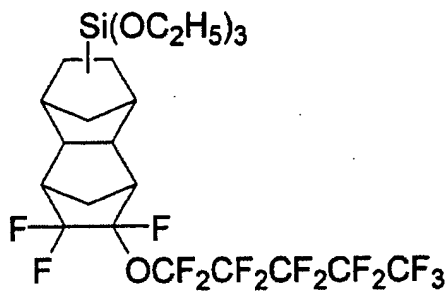
[Chemical Formula 64]

【0096】

【0096】



(1-2-4)



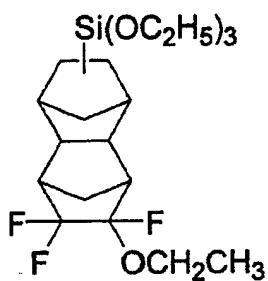
(1-2-5)

【化 65】

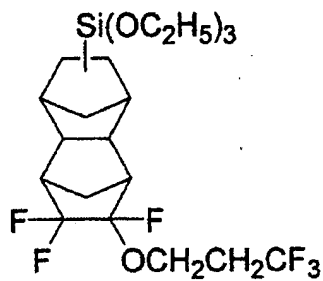
[Chemical Formula 65]

[0097]

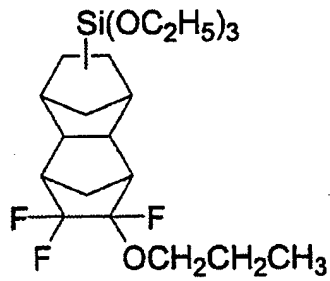
[0097]



(1-2-6)



(1-2-7)



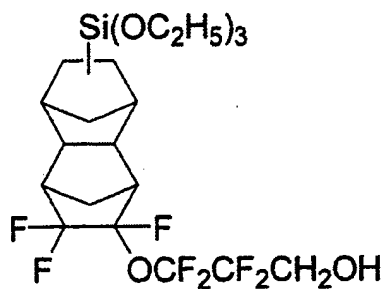
(1-2-8)

【化 66】

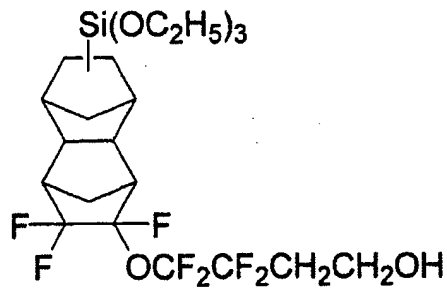
[Chemical Formula 66]

[0098]

[0098]



(1-2-9)



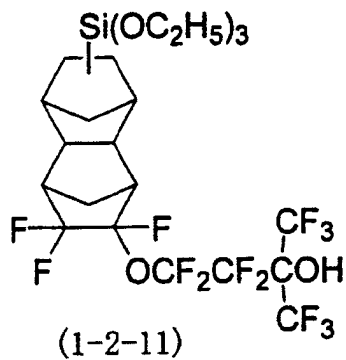
(1-2-10)

【化 67】

[Chemical Formula 67]

[0099]

[0099]

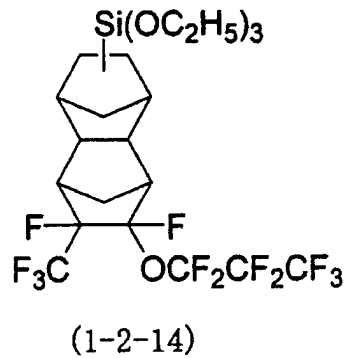
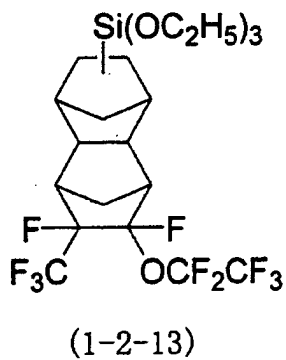
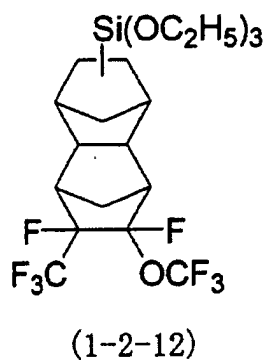


【化 68】

[Chemical Formula 68]

[0100]

[0100]

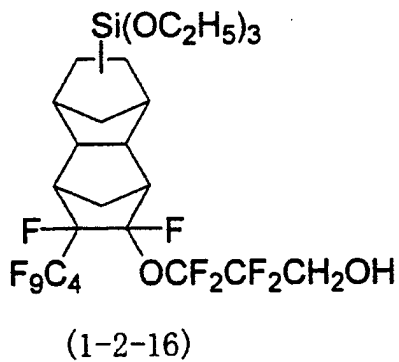
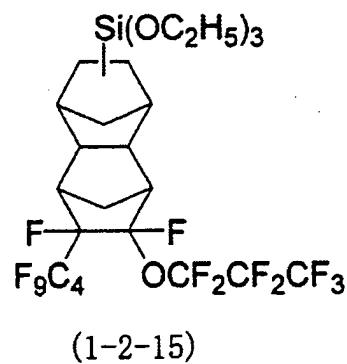


【化 69】

[Chemical Formula 69]

[0101]

[0101]

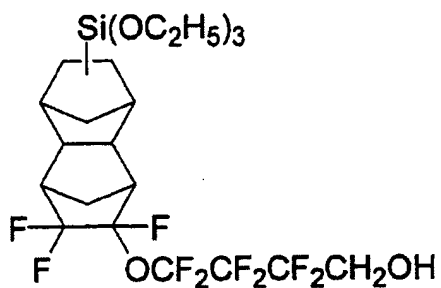


【化 70】

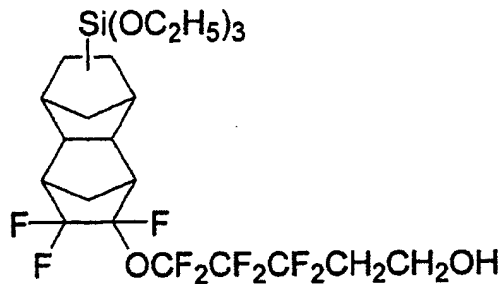
[Chemical Formula 70]

【0102】

【0102】



(1-2-17)



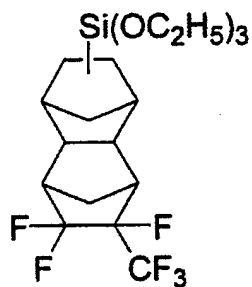
(1-2-18)

【化 71】

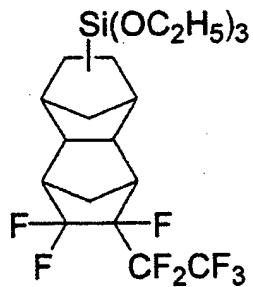
[Chemical Formula 71]

【0103】

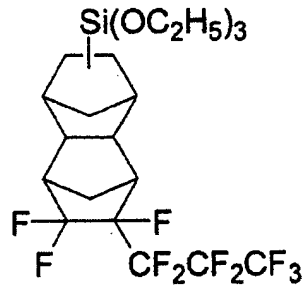
【0103】



(1-2-19)



(1-2-20)



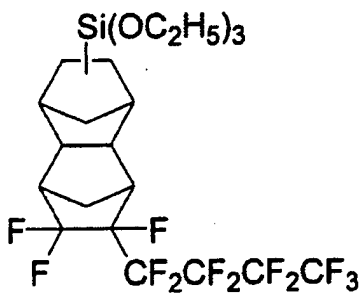
(1-2-21)

【化 72】

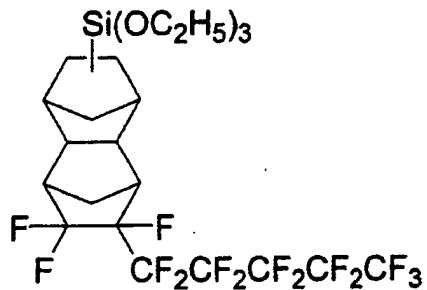
[Chemical Formula 72]

【0104】

【0104】



(1-2-22)



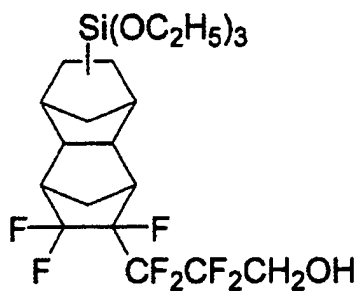
(1-2-23)

【化 73】

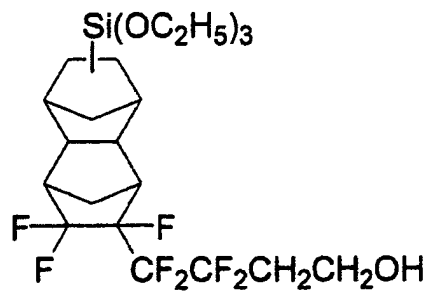
[Chemical Formula 73]

【0105】

【0105】



(1-2-24)



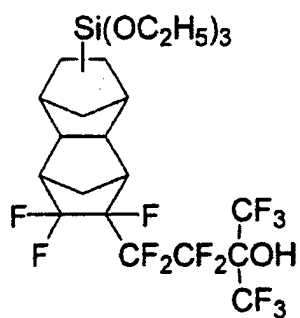
(1-2-25)

【化 74】

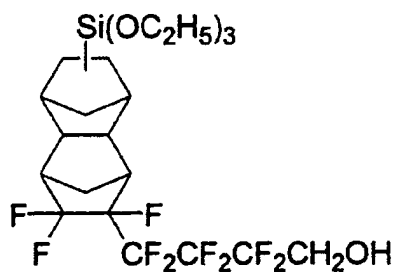
[Chemical Formula 74]

【0106】

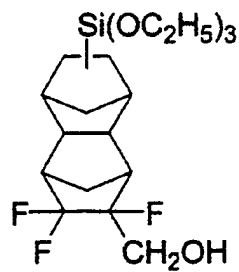
【0106】



(1-2-26)



(1-2-27)



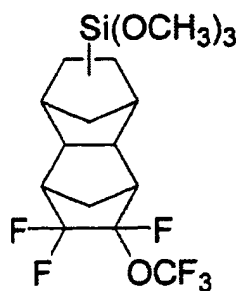
(1-2-28)

【化 75】

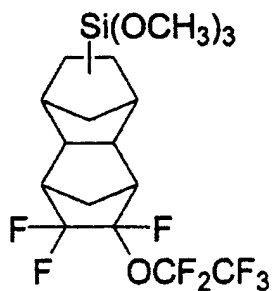
[Chemical Formula 75]

[0107]

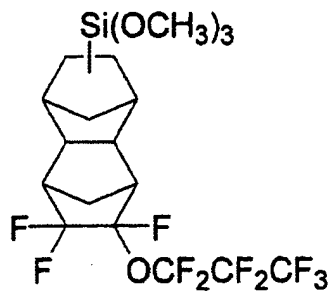
[0107]



(1-2-29)



(1-2-30)



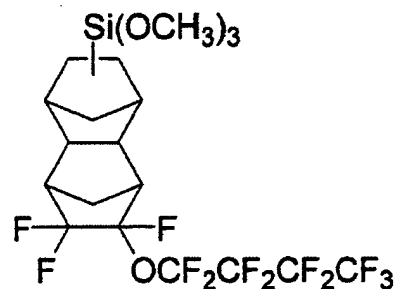
(1-2-31)

[化 76]

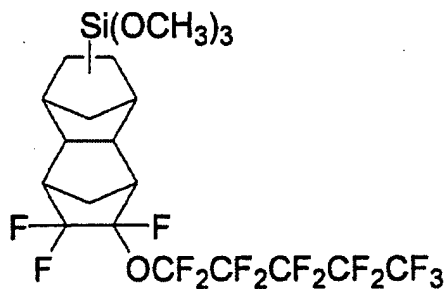
[Chemical Formula 76]

[0108]

[0108]



(1-2-32)



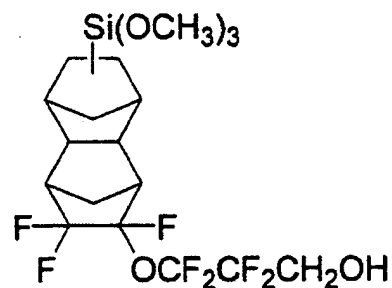
(1-2-33)

[化 77]

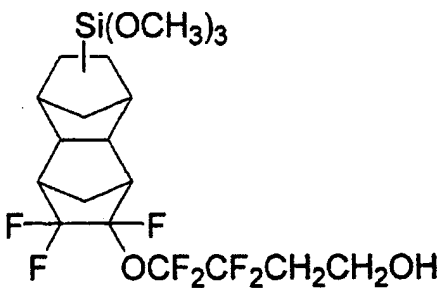
[Chemical Formula 77]

[0109]

[0109]



(1-2-34)

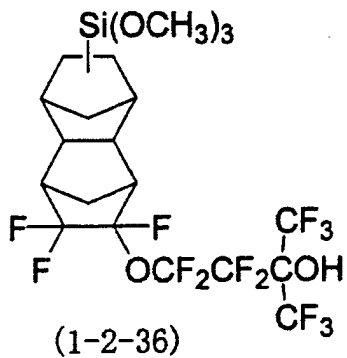


(1-2-35)

**2004-04-08**

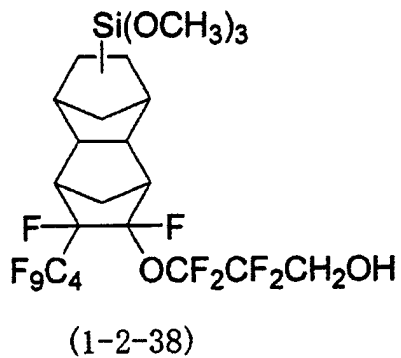
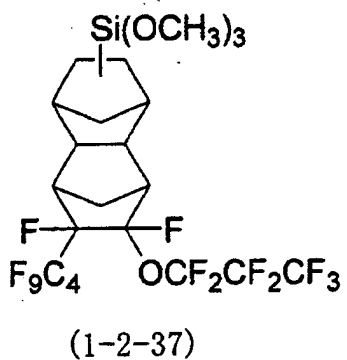
[Chemical Formula 78]

[0110]



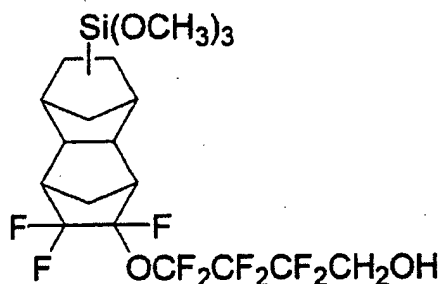
[Chemical Formula 79]

[0111]

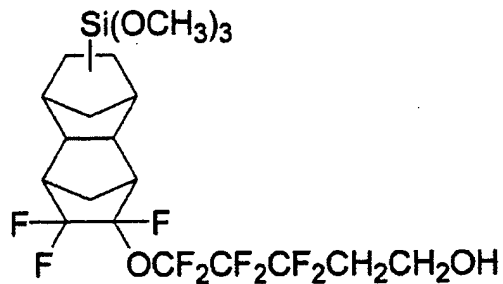


[Chemical Formula 80]

[01 12]



(1-2-39)



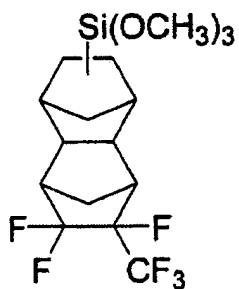
(1-2-40)

【化 81】

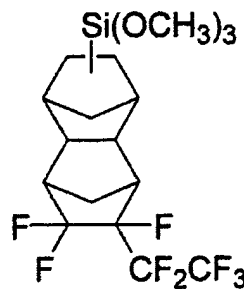
[Chemical Formula 81]

[0113]

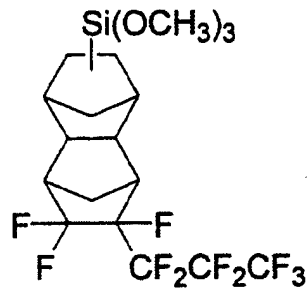
[0113]



(1-2-41)



(1-2-42)



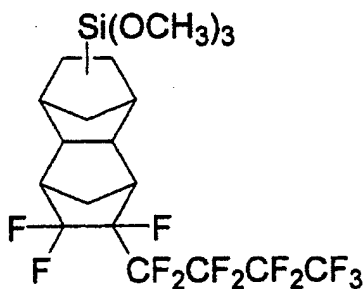
(1-2-43)

【化 82】

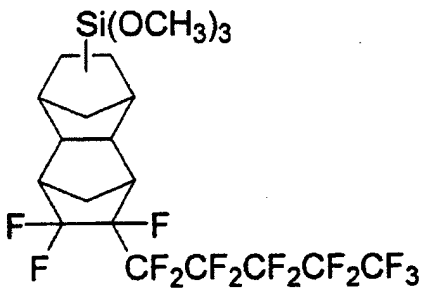
[Chemical Formula 82]

[0114]

[0114]



(1-2-44)



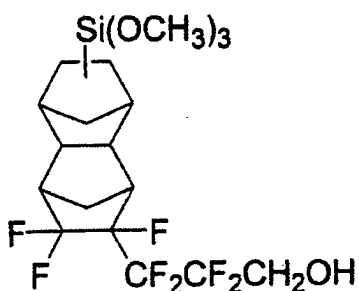
(1-2-45)

【化 83】

[Chemical Formula 83]

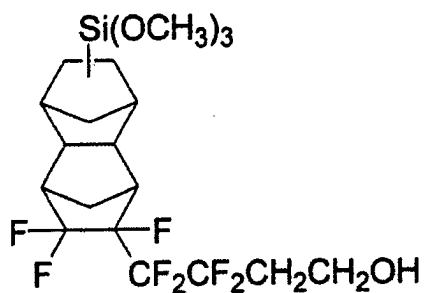


[0115]



(1-2-46)

[0115]



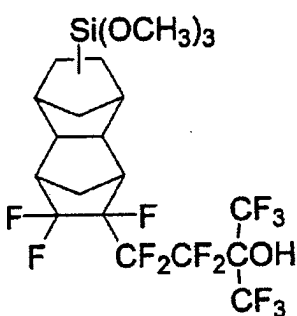
(1-2-47)

[化 84]

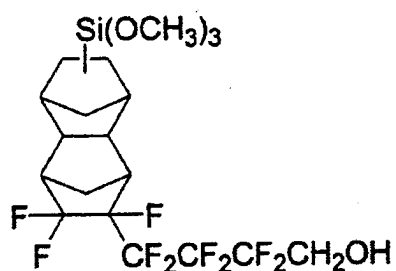
[Chemical Formula 84]

[0116]

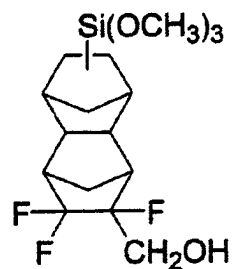
[0116]



(1-2-48)



(1-2-49)



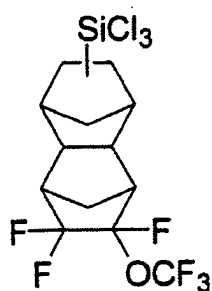
(1-2-50)

[化 85]

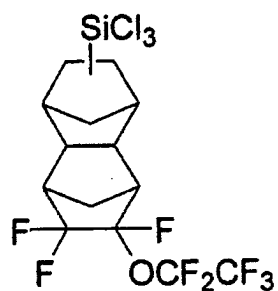
[Chemical Formula 85]

[0117]

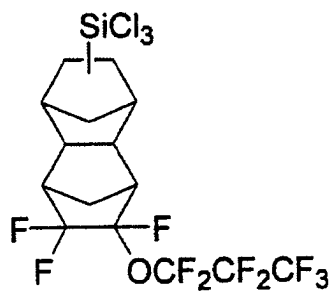
[0117]



(1-2-51)



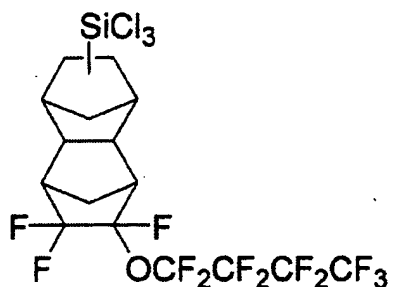
(1-2-52)



(1-2-53)

【化 86】

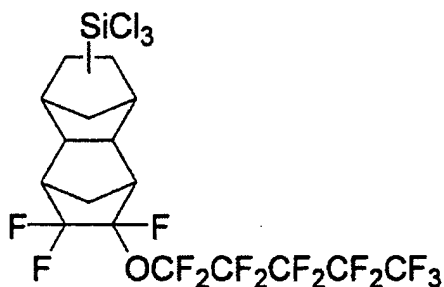
【0118】



(1-2-54)

[Chemical Formula 86]

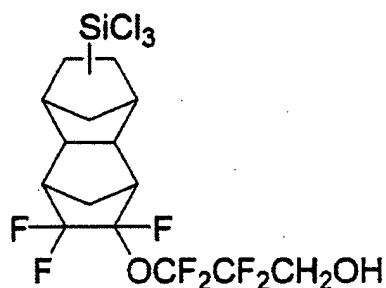
[0118]



(1-2-55)

【化 87】

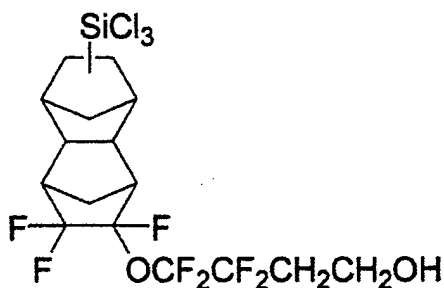
【0119】



(1-2-56)

[Chemical Formula 87]

[0119]



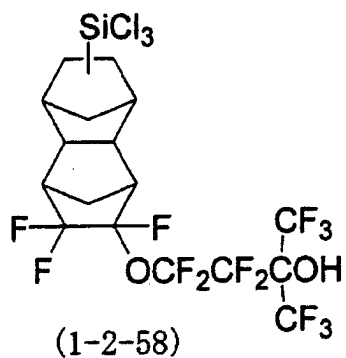
(1-2-57)

【化 88】

【0120】

[Chemical Formula 88]

[0120]

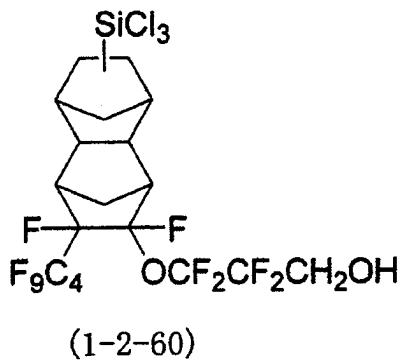
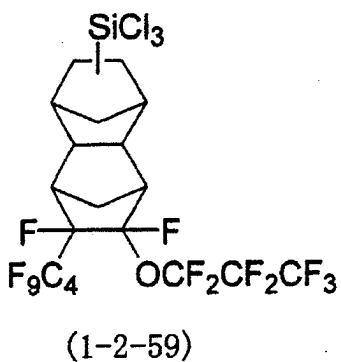


【化 89】

[Chemical Formula 89]

[0121]

[0121]

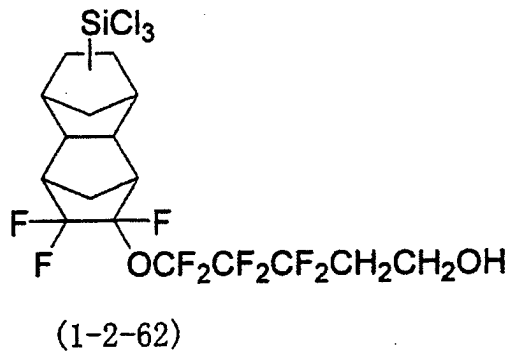
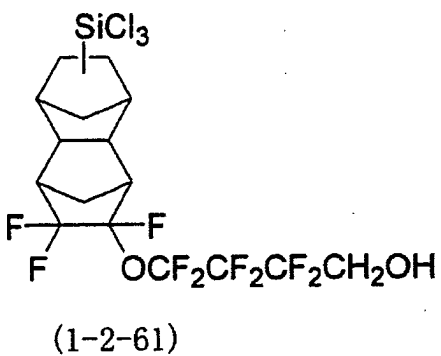


【化 90】

[Chemical Formula 90]

[0122]

[0122]

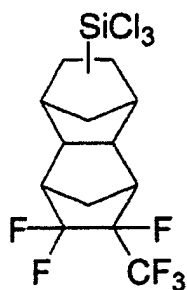


【化 91】

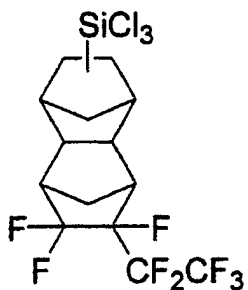
[Chemical Formula 91]

[0123]

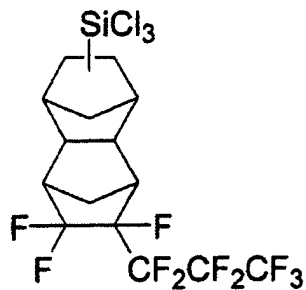
[0123]



(1-2-63)



(1-2-64)



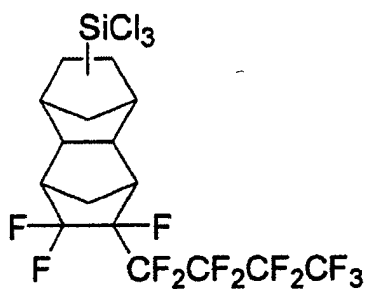
(1-2-65)

[化 92]

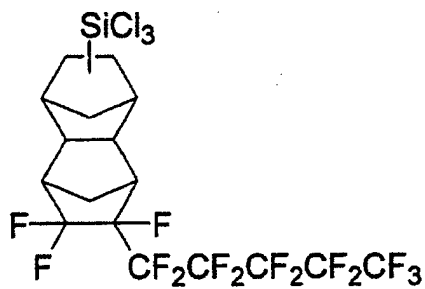
[Chemical Formula 92]

[0124]

[0124]



(1-2-66)



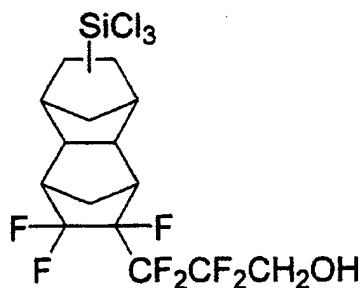
(1-2-67)

[化 93]

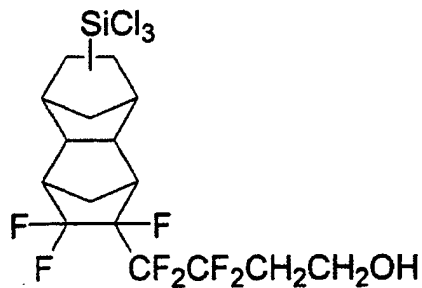
[Chemical Formula 93]

[0125]

[0125]



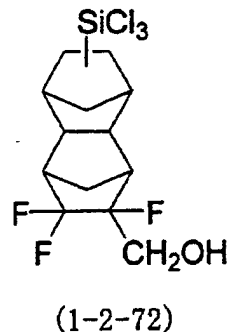
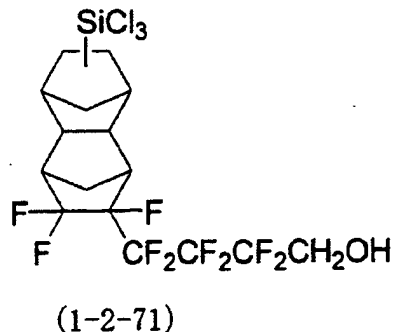
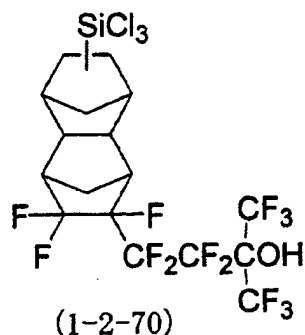
(1-2-68)



(1-2-69)

[化 94]

[0126]



これらのケイ素含有化合物(a)のうち、特に、式(1-1-1)、式(1-1-2)、式(1-1-3)、式(1-1-11)、式(1-1-17)、式(1-1-19)、式(1-1-24)、式(1-1-25)、式(1-1-26)、式(1-1-28)、式(1-1-29)、式(1-1-30)、式(1-1-31)、式(1-1-34)、式(1-1-36)、式(1-1-39)、式(1-1-41)、式(1-1-46)、式(1-1-47)、式(1-1-48)、式(1-1-50)、式(1-2-1)、式(1-2-2)、式(1-2-3)、式(1-2-11)、式(1-2-12)、式(1-2-17)、式(1-2-19)、式(1-2-24)、式(1-2-25)、式(1-2-26)、式(1-2-28)、式(1-2-29)、式(1-2-30)、式(1-2-31)、式(1-2-34)、式(1-2-36)、式(1-2-39)、式(1-2-41)、式(1-2-46)、式(1-2-47)、式(1-2-48)または式(1-2-50)で表される化合物等が好ましい。

[0127]

ケイ素含有化合物(a)は、例えば、ノルボルネン系化合物(α)と、対応するヒドロシラン化合物とを、常法の水素シリル化反応により、ヒドロシリル化触媒の存在下、無溶媒下あるいは適当な溶媒中で反応させる方法により合成することができる。

[0128]

ケイ素含有化合物(a)は、特に、下記するポリシロキサン(A)の合成原料として有用であるほか、他のポリシロキサンや他の関連するケイ素含有化合物の合成原料としても使用することができる。

[0129]

[Chemical Formula 94]

[0126]

Among these silicon containing compound (A), especially, formula (1-1-1), formula (1-1-2), formula (1-1-3), formula (1-1-11), formula (1-1-17), formula (1-1-19), formula (1-1-24), formula (1-1-25), formula (1-1-26), formula (1-1-28), formula (1-1-29), formula (1-1-30), formula (1-1-31), formula (1-1-34), formula (1-1-36), formula (1-1-39), formula (1-1-41), formula (1-1-46), formula (1-1-47), formula (1-1-48), formula (1-1-50), formula (1-2-1), formula (1-2-2), formula (1-2-3), formula (1-2-11), formula (1-2-17), formula (1-2-19), formula (1-2-24), formula (1-2-25), formula (1-2-26), formula (1-2-28), formula (1-2-29), formula (1-2-30), formula (1-2-31), formula (1-2-34), formula (1-2-36), formula (1-2-39), formula (1-2-41), formula (1-2-46), formula (1-2-47), formula (1-2-48) or the compound etc which is displayed with type (1-2-50) is desirable.

[0127]

It can synthesize silicon containing compound (A), with method which reacts underexisting of hydrosilation catalyst, under solventless or in suitable solvent for example norbornene compound (α) with, hydrosilane compound which corresponds, with hydrosilation reaction of conventional method.

[0128]

Besides it is useful especially, as synthesis raw material of polysiloxane (A) which description below is done, as other polysiloxane and synthesis raw material of the silicon containing compound which other things are related you can use silicon containing compound (A).

[0129]

ポリシロキサン(A)ポリシロキサン(A)は、少なくとも1種のケイ素含有化合物(a)を、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、無溶媒または溶媒中で、常法により重縮合させることによって製造することができる。

この重縮合に際しては、ケイ素含有化合物(a)は、一部または全部を部分縮合物として用いることもできる。

#### [0130]

以下、ポリシロキサン(A)を製造する重縮合法について説明する。

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、酢酸、*n*-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、しゅう酸、マロン酸、琥珀酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、クエン酸、ホウ酸、燐酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等を挙げることができる。

これらの酸性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### [0131]

前記塩基性触媒のうち、無機塩基類としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を挙げることができる。

#### [0132]

また、前記塩基性触媒のうち、有機塩基類としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のモノアルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状も

silicon containing compound (A) of at least 1 kind, under existing of acid catalyst or basic catalyst, in solventless or solvent, it can produce polysiloxane (A) polysiloxane (A), byfact that condensation polymerization it does with conventional method.

In case of this condensation polymerization, silicon containing compound (A) can also use one part or all as the partial condensate.

#### [0130]

You explain below, concerning polycondensation method which produces polysiloxane (A).

As aforementioned acid catalyst, for example hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, formic acid, acetic acid, *n*-propanoic acid, butanoic acid, valeric acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, fumaric acid, adipic acid, phthalic acid, terephthalic acid, acetic anhydride, maleic anhydride, citric acid, boric acid, phosphoric acid, titanium tetrachloride, zinc chloride, aluminum chloride, benzenesulfonic acid, *p*-toluenesulfonic acid, methane sulfonic acid etc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these acid catalyst.

#### [0131]

Among aforementioned basic catalyst, as inorganic base, for example lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxide, barium hydroxide, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate etc can belisted.

#### [0132]

In addition, among aforementioned basic catalyst, as organic bases, for example *n*-hexyl amine, *N*-heptyl amine, *n*-octyl amine, *N*-nonyl amine, *N*-decyl amine, cyclohexylamine or other straight chain, branched or cyclic monoalkyl amines; di-*n*-butylamine, di-*N*-pentyl amine, di-*n*-hexyl amine, di-*N*-heptyl amine, di-*n*-octyl amine, di-*N*-nonyl amine, di-*N*-decyl amine, cyclohexyl methylamine, dicyclohexyl amine or other straight chain, branched or cyclic dialkyl amines; triethylamine, tri-*N*-XQPQ Q p p r *N*-X Q p p S *N*-X Q p p t *N*-X Q p p U *N*-X Q p p v *N*-X Q p p W *N*-X Q p p X *N*-X Q p p Y *N*-X Q p Q p *N*-X Q p Q Q *N*-X Q p Q r *N*-X Q p Q S *N*-X Q p Q t propyl amine, tri-*n*-butyl amine, tri-*n*-pentyl amine, tri-*n*-hexyl amine, tri-*N*-heptyl amine, tri-*n*-octyl amine, tri-*N*-nonyl amine, tri-*N*-decyl amine, cyclohexyl dimethyl amine, dicyclohexyl methylamine, tricyclo hexyl amine or other straight chain, branched or cyclic trialkyl amines;

くは環状のトリアルキルアミン類;

[0133]

アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類;エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等のジアミン類;

[0134]

イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類;ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類;ピペラジン、1-(2'-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピベリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン等の他の含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

これらの塩基性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0135]

前記酸性触媒および塩基性触媒のうち、塩酸、硫酸、酢酸、しゅう酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリー-n-ブチルアミン、ピリジン等が好ましい。

酸性触媒または塩基性触媒の使用量は、ケイ素含有化合物の全量100重量部に対して、通常、0.01~10,000重量部である。

[0133]

aniline, N-methylaniline, N, N-di methylaniline, 2-methylaniline, 3- methylaniline, 4- methylaniline, 4-nitroaniline, diphenylamine, triphenyl amine, naphthyl amine or other aromatic amines; ethylenediamine, N, N and N'; - tetramethyl ethylenediamine, tetramethylene diamine, hexamethylene diamine, 4,4'-di amino diphenylmethane, 4,4'-di amino diphenylether, 4,4'-di amino benzophenone, 4,4'-di amino diphenylamine, 2,2- bis (4 -amino phenyl) propane, 2- (3 -amino phenyl) - 2- (4 -amino phenyl) propane, 2- (4 -amino phenyl) - 2- (3 -hydroxyphenyl) propane, 2- (4 -amino phenyl) - 2- (4 -hydroxyphenyl) propane, 1,4- bis {1 - (4 -amino phenyl) - 1 -methylene} benzene, 1,3- bis {1 - (4 -amino phenyl) - 1 -methylene} benzene or other diamines;

[0134]

You can list other than and pyrazine, pyrazole, pyridazine, quino the phosphorus, purine, pyrrolidine, piperidine, morpholine, 4- methylmorpholine, 1,4-di methyl piperazine, 1,4-di azabicyclo [2.2. 2] octane or other other nitrogen-containing heterocyclic compound etc the imidazole, benzimidazole, 4- methyl imidazole, 4- methyl-2- phenyl imidazole or other imidazoles; pyridine, 2- methylpyridine, 4- methylpyridine, 2- ethylpyridine, 4- ethylpyridine, 2- phenyl pyridine, 4- phenyl pyridine, 2- methyl- 4- phenyl pyridine, nicotine, nicotinic acid, nicotinic acid amide, quinoline, 4- hydroxy quinoline, 8- oxy quinoline, acridine or other pyridine; piperazine, 1- (2 -hydroxyethyl) piperazine or other piperazine.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these basic catalyst.

[0135]

Aforementioned acid catalyst and among basic catalyst, hydrochloric acid, sulfuric acid, acetic acid, oxalic acid, malonic acid, maleic acid, fumaric acid, acetic anhydride, maleic anhydride, triethylamine, tri - n-propyl amine, tri - n-butyl amine, pyridine etc is desirable.

amount used of acid catalyst or basic catalyst, usually, is 0.01 - 10,000 parts by weight vis-a-vis total amount 100parts by weight of silicon containing compound.

[0136]

また、重縮合に用いられる溶媒としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

[0137]

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類；エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のアルコール類；

[0138]

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のジアルキレングリコールジアルキルエーテル類；エチレ

[0136]

In addition, as solvent which is used for condensation polymerization, the ketones ;propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono - n-propyl ether acetate, propylene glycol mono - i-propyl ether acetate, propylene glycol mono - n-butyl ether acetate, propylene glycol mono - i-butyl ether acetate, propylene glycol mono - s - butyl ether acetate, propylene glycol mono - t-butyl ether acetate or other propylene glycol monoalkyl ether acetate of ketones ;cyclopentanone, 3- methyl cyclopentanone, cyclohexanone, 2- methyl cyclohexanone, 2,6-di methyl cyclohexanone, isophorone or other cyclic of for example 2-butanone, 2- pentanone, 3- methyl- 2- butanone, 2- hexanone, 4- methyl- 2- pentanone, 3- methyl- 2- pentanone, 3,3-di methyl- 2- butanone, 2- heptanone, 2- octanon or other straight or branched ;

[0137]

methyl 2-hydroxypropanoate, ethyl 2-hydroxypropanoate, 2-hydroxy n-propyl propanoate, 2- hydroxy i-propyl propanoate, 2- hydroxy n-butyl propanoate, 2- hydroxy i-butyl propanoate, 2- hydroxy propanoic acid s - butyl, 2- hydroxy propanoic acid t-butyl or other 2- hydroxy propanoic acid alkyl ; methyl 3-methoxypropionate, ethyl 3-methoxypropionate, methyl 3-ethoxypropanoate, ethyl 3-ethoxypropionate or other 3- alkoxy propanoic acid alkyl ; ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol, cyclohexanol, ethylene glycol monomethyl ether, ethyleneglycol monoethyl ether, ethyleneglycol mono - n-propyl ether, ethyleneglycol mono - n-butyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol mono - n-propyl ether or other alcohols ;

[0138]

diethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol di- n-propyl ether, diethylene glycol di- n-butyl ether or other di alkylene glycol dialkyl ethers ;ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethyleneglycol monoethyl ether acetate, ethyleneglycol mono



ングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 $n$ -プロピル、酢酸 $n$ -ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類のほか、

## [0139]

N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ $n$ -ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶媒の使用量は、ケイ素含有化合物の全量100重量部に対して、通常、2,000重量部以下である。

## [0140]

ポリシロキサン(A)を製造する重縮合は、無溶媒下、あるいは2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジ $n$ -プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ $n$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテルアセテート等の溶媒中で実施することが好ま

-  $n$ -propyl ether acetate or other ethyleneglycol monoalkyl ether acetate ; other than toluene , xylene or other aromatic hydrocarbons ; ethyl 2-hydroxy-2methylpropanoate , ethyl ethoxyacetate , ethyl hydroxyacetate , methyl 2-hydroxy-3-methylbutyrate , 3- methoxybutyl acetate , 3- methyl- 3- methoxybutyl acetate , 3- methyl- 3- methoxybutyl propionate , 3- methyl- 3- methoxybutyl butanoate , ethylacetate ,  $n$ -propyl acetate ,  $n$ -butyl acetate , methyl acetoacetate , ethyl acetoacetate , methyl pyruvate , ethyl pyruvate or other other esters ,

## [0139]

N-methyl-pyrrolidone , N,N-dimethylformamide , N,N-dimethylacetamide , benzyl ethyl ether , di-  $n$ -hexyl ether , diethylene glycol monomethyl ether , diethylene glycol monoethyl ether , caproic acid , caprylic acid , 1- octanol , 1- nonanol , benzyl alcohol , benzyl acetate , ethyl benzoate , oxalic acid diethyl , diethyl maleate , ;  $\gamma$ -butyrolactone , ethylene carbonate , propylene carbonate etc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more , you can use these solvent .

amount used of solvent , usually , is 2,000 parts by weight or less vis-a-vis total amount 100parts by weight of silicon containing compound .

## [0140]

As for condensation polymerization which produces polysiloxane (A), it is desirable to execute under solventless or in 2-butanone , 2- pentanone , 3- methyl- 2- butanone , 2- hexanone , 4- methyl- 2- pentanone , 3- methyl- 2- pentanone , 3,3-di methyl- 2- butanone , 2- heptanone , 2- octanone , cyclopentanone , 3- methyl cyclopentanone , cyclohexanone , 2- methyl cyclohexanone , 2,6-di methyl cyclohexanone , diethylene glycol dimethyl ether , diethylene glycol diethyl ether , diethylene glycol di-  $N$ -propyl ether , diethylene glycol di-  $n$ -butyl ether , ethylene glycol monomethyl ether acetate , ethyleneglycol monoethyl ether acetate , ethyleneglycol mono -  $N$ -propyl ether acetate or other solvent .

しい。

【0141】

また、重縮合に際しては、反応系に水を添加することもできる。

この場合の水の添加量は、ケイ素含有化合物の全量100重量部に対して、通常、10,000重量部以下である。

重縮合における反応温度は、通常、 $-50 \sim +300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、通常、1分～100時間程度である。

【0142】

ポリシロキサン(A)は、構造単位(I)および構造単位(II)以外の構造単位(以下、[他の構造単位]という。)1種以上有することができる。

他の構造単位を与える好ましいケイ素含有化合物(以下、[他のケイ素含有化合物]という。)としては、例えば、下記一般式(3)で表されるケイ素含有化合物(以下、[ケイ素含有化合物(3)]という。)下記一般式(4)で表されるシラン化合物(以下、[ケイ素含有化合物(4)]という。)の酸解離性基を有するケイ素含有化合物や、下記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物(以下、[ケイ素含有化合物(5)]という。)下記一般式(6)で表されるケイ素含有化合物(以下、[ケイ素含有化合物(6)]という。)下記一般式(7)で表されるケイ素含有化合物(以下、[ケイ素含有化合物(7)]という。)を挙げることができる。

これらのケイ素含有化合物(3)～(7)はそれぞれ、一部または全部を部分縮合物として用いることもできる。

【0143】

【化 95】

【0144】

【0141】

In addition, it is possible also to add water to reaction system in case of condensation polymerization .

addition quantity of water in this case, usually, is 10,000 parts by weight or less vis-a-vis total amount 100 parts by weight of silicon containing compound .

As for reaction temperature in condensation polymerization , usually,  $-50 - +300^{\circ}\text{C}$  , with the preferably  $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$  , as for reaction time , usually, it is 1 min  $\sim$  100 time extent .

【0142】

structural unit (I) and structural unit (Below, [Other structural unit ] with you say. ) one kind or more other than structural unit (II) to possess it is possible polysiloxane (A).

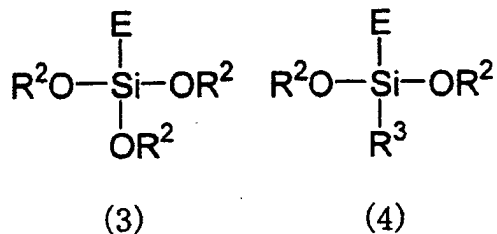
Desirable silicon containing compound where other structural unit is given (Below, [Other silicon containing compound ] with you say. ), you can list silicon containing compound (Below, [silicon containing compound (7) ] with you say. ) which is displayed with silicon containing compound (Below, [silicon containing compound (6) ] with you say. ) below-mentioned general formula (7) which is displayed with silicon containing compound (Below, [silicon containing compound (5) ] with you say. ) below-mentioned general formula (6) which is displayed with silicon containing compound and below-mentioned general formula (5) which possess acid-labile group of silane compound (Below, [silicon containing compound (4) ] with you say. ) which is displayed with the silicon containing compound (Below, [silicon containing compound (3) ] with you say. ) below-mentioned general formula (4) which is displayed with for example below-mentioned general formula (3).

These silicon containing compound (3) - (7) respectively can also use one part or all as the partial condensate .

【0143】

[Chemical Formula 95]

【0144】



[一般式(3)および一般式(4)において、各Eは相互に独立に酸解離性基を有する1価の有機基を示し、各R<sup>2</sup>は相互に独立に炭素数1~20の1価の炭化水素基または炭素数1~20の1価のハロゲン化炭化水素基を示し、R<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のハロゲン化アルキル基、炭素数6~20の1価の芳香族炭化水素基または炭素数6~20の1価のハロゲン化芳香族炭化水素基を示す。]

[0145]

[化 96]

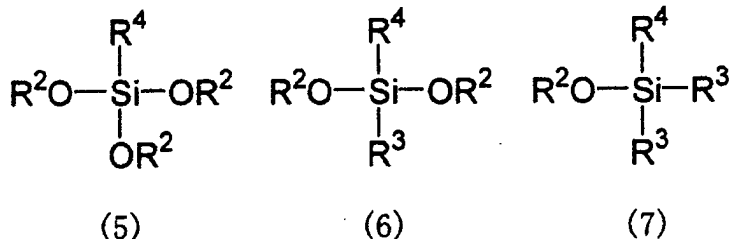
[0146]

{general formula (3) and in general formula (4), each E shows organic group of univalent which possesses acid-labile group mutually in independence, each R<sup>2</sup> shows the hydrocarbon group of carbon number 1 to 20 univalent or halogenated hydrocarbon group of carbon number 1 to 20 univalent mutually in independence, R<sup>3</sup> shows aromatic hydrocarbon group of halogenated alkyl group, carbon number 6 to 20 univalent of alkyl group, carbon number 1 to 20 straight or branched of hydrogen atom, carbon number 1 to 20 straight or branched or the halogenated aromatic hydrocarbon group of carbon number 6 to 20 univalent. }

[0145]

[Chemical Formula 96]

[0146]



[一般式(5)~(7)において、各R<sup>2</sup>および各R<sup>3</sup>は一般式(3)および一般式(4)におけるそれぞれR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>と同義であり、各R<sup>4</sup>は相互に独立にヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基を有する1価の有機基またはカルボキシ基を有する1価の有機基を示す。]

[0147]

以下、ケイ素含有化合物(3)~(7)について順次説明する。

一般式(3)および一般式(4)において、Eの酸解離性基を有する1価の有機基としては、酸により解離して、好ましくは、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基あるいはカルボキシ基を生じる酸解離性基を有する炭素数1~20の直鎖

{general formula (5) - in (7), as for each R<sup>2</sup> and each R<sup>3</sup> general formula (3) and respective R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> in general formula (4) and being synonymous, each R<sup>4</sup> shows organic group of univalent which possesses organic group or the carboxyl group of univalent which possesses hydroxyl group, carboxyl group, hydroxyl group mutually in independence. }

[0147]

sequential you explain below, silicon containing compound (3) - concerning (7).

general formula (3) and in general formula (4), as organic group of univalent which possesses acid-labile group of E, dissociated doing with acid, you can list stable group under reaction condition which produces alicyclic hydrocarbon group or other, polysiloxane (A) of the carbon number 4 to

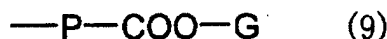
状もしくは分岐状のアルキル基、該酸解離性基を有する炭素数4～30の1価の脂環式炭化水素基等の、ポリシロキサン(A)を製造する反応条件下で安定な基を挙げることができる。

Eにおける酸解離性基としては、例えば、下記一般式(8)または一般式(9)で表される基(以下、[酸解離性基(e)]という。)が好ましい。

【0148】

【化 97】

【0149】



〔一般式(8)および一般式(9)において、Pは単結合、メチレン基、ジフルオロメチレン基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフルオロアルキレン基、炭素数6～20の2価の芳香族基または炭素数3～20の2価の他の脂環式基を示し、Gは酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基を示す。〕

【0150】

一般式(8)および一般式(9)において、Pの炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロヘキシレン基等を挙げることができ、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフルオロアルキレン基としては、例えば、テトラフルオロエチレン基、2, 2-ジ(トリフルオロメチル)エチレン基、ヘキサフルオロトリメチレン基、オクタフルオロテトラメチレン基等を挙げることができ、炭素数6～20の2価の芳香族基としては、例えば、1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基、テトラフルオロ-1, 4-フェニレン基、パーフルオロ-1, 4-ナフチレン基等を挙げることができ、また炭素数3～20の2価の他の脂環式基としては、ノルボルネン骨格、トリシクロデカン骨格あるいはアダマンタン骨格を有する2価の炭化水素基や、これらの基のハロゲン化物等を挙げることができる。

30 univalent which possesses alkyl group, said acid-labile group of carbon number 1 to 20 straight or branched which possesses acid-labile group which causes preferably, phenolic hydroxy group, alcoholic hydroxy group or carboxyl group.

for example below-mentioned General Formula (8) or group (Below, [acid-labile group (E)] with you say.) which is displayed with general formula (9) is desirable as acid-labile group in E.

【0148】

【Chemical Formula 97】

【0149】

{General Formula (8) and in general formula (9), P shows aromatic group of single bond, methylene group, difluoro methylene group, carbon number 2 to 20 straight chain, branched or cyclic alkylene group, carbon number 2 to 20 straight chain, branched or cyclic fluoroalkylene group, carbon number 6 to 20 divalent, or other alicyclic group of carbon number 3 to 20 divalent G dissociated doing with acid, shows organic group of univalent which causes hydrogen atom. }

【0150】

General Formula (8) and in general formula (9), as carbon number 2 to 20 straight chain, branched or cyclic alkylene group of P, to be able list for example ethylene group, trimethylene group, propylene group, tetramethylene group, 1,3- cyclopentylene group, 1,4- cyclohexylene group etc, as carbon number 2 to 20 straight chain, branched or cyclic fluoroalkylene group, for example tetrafluoroethylene basis, 2, 2-di it can list (trifluoromethyl) ethylene group, hexafluoro trimethylene group, octafluoro tetramethylene group, etc as aromatic group of carbon number 6 to 20 divalent, list for example 1,4- phenylene group, 1,4- naphthylene group, tetrafluoro - 1,4- phenylene group, perfluoro - 1,4- naphthylene group etc it can, in addition as other alicyclic group of carbon number 3 to 20 divalent, the norbornene skeleton, tricyclodecane skeleton or hydrocarbon group of divalent which possesses adamantane skeleton and the halide compound etc of these bases it can list.

[0151]

一般式(8)および一般式(9)におけるPとしては、エチレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、テトラフルオロフェニレン基、ノルボルネン骨格を有する2価の炭化水素基やそのハロゲン化物、アダマンタン骨格を有する2価の炭化水素基やそのハロゲン化物等が好ましい。

[0152]

また、Gの酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-t-ブチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基；フェノキシカルボニル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジル基、4-t-ブチルベンジル基、フェネチル基、4-t-ブチルフェネチル基等のアラキル基；t-ブトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、9-フルオレンメチルカルボニル基、2,2,2-トリクロロエチルカルボニル基、2-(トリメチルシリル)エチルカルボニル基、i-ブチルカルボニル基、ビニルカルボニル基、アリルカルボニル基、ベンジルカルボニル基、4-エトキシ-1-ナフチルカルボニル基、メチルジチオカルボニル基等の有機カルボニル基；

[0153]

メトキシメチル基、メチルチオメチル基、t-ブチルチオメチル基、(フェニルジメチルシリル)メトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、t-ブトキシメチル基、シロキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、2,2,2-トリクロロエトキシメチル基、ビス(2-クロロエトキシ)メチル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、1-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、1-エトキシエチル基、1-メチル-1-メトキシエチル基、1-メチル-1-ベンジルオキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-メチル-1-ベンジルオキシ-2-フルオロエチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、2-(フェニルセレン)エチル基等の、一般式(8)中の酸素

[0151]

General Formula (8) and hydrocarbon group of divalent which possesses ethylene group, cyclohexylene group, phenylene group, tetrafluorophenylene group, norbornene skeleton as Pin general formula (9), and hydrocarbon group and halide compound etc of divalent which possesses halide compound, adamantane skeleton are desirable.

[0152]

In addition, dissociated doing with acid of G, as organic group of univalent which causes hydrogen atom, the for example methyl group, ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, 2-methyl propyl group, 1-methyl propyl group, t-butyl group, n-pentyl group, n-hexyl group, n-heptyl group, n-octyl group, n-decyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, 4-t-butyl cyclohexyl group, cycloheptyl group, cyclooctyl group or other straight chain, branched or cyclic alkyl group; phenoxy carbonyl group, 4-t-butyl phenoxy carbonyl group, 1-naphthoxy carbonyl group or other aryloxy carbonyl group; benzyl group, 4-t-butyl benzyl group, phenethyl group, 4-t-butyl phenethyl group or other aralkyl group; t-butoxycarbonyl group, methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, i-propoxy carbonyl group, 9-fluorenyl methyl carbonyl group, 2,2,2-trichloroethyl carbonyl group, 2-(trimethylsilyl) ethyl carbonyl group, i-butyl carbonyl group, vinyl carbonyl group, allyl carbonyl group, benzyl carbonyl group, 4-ethoxy-1-naphthyl carbonyl group, methyl dithio carbonyl group or other organic carbonyl group;

[0153]

methoxymethyl group, methylthio methyl group, t-butyl thio methyl group, (phenyl dimethyl silyl) connecting with oxygen atom in methoxymethyl group, benzyloxy methyl group, t-butoxy methyl group, siloxy methyl group, 2-methoxy ethoxymethyl group, 2,2,2-trichloro ethoxymethyl group, bis(2-chloro ethoxy) methyl group, 2-(trimethylsilyl) ethoxymethyl group, 1-methoxy cyclohexyl group, tetrahydropyranyl group, 4-methoxy tetrahydropyranyl group, tetrahydrofuranlyl group, tetrahydrothiopyranyl group, tetrahydro thio furanyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-methyl-1-methoxyethyl group, 1-methyl-1-benzyloxy ethyl group, 1-(2-chloro ethoxy) ethyl group, 1-methyl-1-benzyloxy-2-fluoroethyl group, 2,2,2-trichloroethyl group, 2-trimethylsilyl ethyl group, 2-([fenirusereniru]) ethyl group or other, General Formula (8), you can list the organic group; trimethylsilyl group, triethyl silyl group, tri-i-propyl silyl group, dimethyl-

原子と結合してアセタール基を形成する有機基;トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、ジエチル-*i*-プロピルシリル基、ジメチルエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、トリ-*p*-キシリルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t*-ブチルメトキシフェニルシリル基等の有機シリル基等を挙げることができる。

[0154]

これらの酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基のうち、*t*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシエチル基、*t*-ブチルジメチルシリル基等が好ましい。

一般式(3)および一般式(4)におけるEとしては、2-*t*-ブトキシカルボニルエチル基、4-*t*-ブトキシカルボニルシクロヘキシル基、4-*t*-ブトキシカルボニルフェニル基、4-*t*-ブトキシカルボニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、5-*t*-ブトキシカルボニルノルボルニル基、5-トリフルオロメチル-5-*t*-ブトキシカルボニルノルボルニル基、4-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[6. 2. 1. 13, 6. 02, 7]ドデカニル基、4-トリフルオロメチル-4-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[6. 2. 1. 13, 6. 02, 7]ドデカニル基、5-*t*-ブトキシカルボニルアダマンチル基等が好ましい。

[0155]

また、R<sub>2</sub> の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができ、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のハロゲン化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。

一般式(3)および一般式(4)におけるR<sub>2</sub> としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基等が好ましい。

[0156]

また、一般式(4)において、R<sub>3</sub> の炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル

*i*-propyl silyl group, diethyl - *i*-propyl silyl group, dimethyl ethyl silyl group, *t*-butyl dimethyl silyl group, *t*-butyl diphenylsilyl group, tri benzyl silyl group, tri - *p*-xylyl silyl group, triphenyl silyl group, diphenylmethyl silyl group, *t*-butyl methoxyphenyl silyl group or other organosilyl group etc which forms acetal group .

[0154]

dissociated doing with these acid, among organic group of univalent which causes hydrogen atom, *t*-butyl group, tetrahydropyranyl group, 1-ethoxyethyl group, *t*-butyl dimethyl silyl group etc is desirable.

general formula (3) and 2-*t*-butoxycarbonyl ethyl group, 4-*t*-butoxycarbonyl cyclohexyl group, 4-*t*-butoxycarbonyl phenyl group, 4-*t*-butoxycarbonyl - 2,3,5,6-tetrafluorophenyl group, 5-*t*-butoxycarbonyl norbornyl group, 5- trifluoromethyl - 5-*t*-butoxycarbonyl norbornyl group, 4-*t*-butoxycarbonyl tetra cyclo [ 6. 2. 1. 13 and 6. 02 and 7] oxododecanyl group, 4- trifluoromethyl - 4-*t*-butoxycarbonyl tetra cyclo [ 6. 2. 1. 13 and 6. 02 and 7] oxododecanyl group, 5-*t*-butoxycarbonyl adamantyl group etc is desirable as E in general formula (4).

[0155]

In addition, it can list the for example methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, *i*-propyl group, *n*-butyl group, 2-methyl propyl group, 1- methyl propyl group, *t*-butyl group, *n*-pentyl group, *n*-hexyl group, *n*-heptyl group, *n*-octyl group, *n*-nonyl group, *n*-decyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group etc as carbon number 1 to 10 straight chain, branched or cyclic alkyl group of R<sub>2</sub>, as carbon number 1 to 10 straight chain, branched or cyclic halogenated alkyl group, for example fluoromethyl group, chloromethyl group, bromomethyl group, difluoromethyl group, dichloro methyl group, trifluoromethyl group etc it can list.

general formula (3) and methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, *i*-propyl group, *n*-butyl group etc is desirable as R<sub>2</sub> in general formula (4).

[0156]

In addition, to be able list the for example methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, *i*-propyl group, *n*-butyl group, 2- methyl propyl group, 1- methyl propyl group, *t*-butyl

基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができ、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のハロゲン化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-i-プロピル基等を挙げることができ、炭素数6~20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基等を挙げることができ、炭素数6~20の1価のハロゲン化芳香族炭化水素基としては、例えば、ペンタフルオロフェニル基、パーフルオロベンジル基、パーフルオロフェネチル基、2-(ペンタフルオロフェニル)ヘキサフルオロ-n-プロピル基、3-(ペンタフルオロフェニル)ヘキサフルオロ-n-プロピル基等を挙げることができる。

一般式(4)におけるR3としては、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロフェネチル基、3-(ペンタフルオロフェニル)ヘキサフルオロ-n-プロピル基等が好ましい。

[0157]

次に、一般式(5)~(7)において、R2 およびR3としては、例えば、前記一般式(3)および一般式(4)におけるそれぞれR2 およびR3 について例示した基と同様のものを挙げることができる。

[0158]

また、R4 のヒドロキシ基を有する1価の有機基としては、例えば、下記一般式(10)で表される基を挙げることができ、R4 のカルボキシ基を有する1価の有機基としては、例えば、下記一般式(11)で表される基を挙げることができる。

[0159]

[化 98]

[一般式(10)および一般式(11)において、Qはメチレン基、ジフルオロメチレン基、炭素数2~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、炭素数2~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフルオロアルキレン基、炭素数6~20の2価の芳香族基または炭素数3~20の2価の他の脂環式基を示す。]

group, n-pentyl group, n-hexyl group, n-heptyl group, n-octyl group, n-nonyl group, n-decyl group etc in general formula (4), as alkyl group of carbon number 1 to 20 straight or branched of R3, as halogenated alkyl group of carbon number 1 to 20 straight or branched, list for example trifluoromethyl group, pentafluoroethyl group, heptafluoro-n-propyl group, heptafluoro-i-propyl group etc to be able, as aromatic hydrocarbon group of carbon number 6 to 20 univalent, for example phenyl group,  $\alpha$ -naphthyl group, it can list the;  $\beta$ -naphthyl group, benzyl group, phenethyl group, etc as halogenated aromatic hydrocarbon group of the carbon number 6 to 20 univalent, for example pentafluorophenyl group, perfluoro benzyl group, perfluoro phenethyl group, 2-(pentafluorophenyl) hexafluoro-n-propyl group, 3-(pentafluorophenyl) hexafluoro-n-propyl group etc it can list.

methyl group, ethyl group, trifluoromethyl group, pentafluoroethyl group, perfluoro phenethyl group, 3-(pentafluorophenyl) hexafluoro-n-propyl group etc is desirable as R3 in general formula (4).

[0157]

Next, general formula (5) - in (7), as R2 and R3, for example aforementioned general formula (3) and those which are similar to basis which was illustrated concerning respective R2 and R3 in general formula (4) can be listed.

[0158]

In addition, group which is displayed with for example as organic group of univalent which it can list group which is displayed with the for example below-mentioned General Formula (10) as organic group of univalent which possesses hydroxyl group of R4, carboxyl group of R4 possesses, below-mentioned General Formula (11) can be listed.

[0159]

[Chemical Formula 98]

{General Formula (10) and in General Formula (11), Q shows aromatic group of methylene group, difluoro methylene group, carbon number 2 to 20 straight chain, branched or cyclic alkylene group, carbon number 2 to 20 straight chain, branched or cyclic fluoroalkylene group, carbon number 6 to 20 divalent or other alicyclic group of carbon number 3 to 20 divalent. }



[0160]

一般式(10)および一般式(11)において、Qの炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフルオロアルキレン基、炭素数6～20の2価の芳香族基および炭素数3～20の2価の他の脂環式基としては、例えば、一般式(8)および一般式(9)におけるPについて例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げることができる。

一般式(10)および一般式(11)におけるQとしては、メチレン基、ジフルオロメチレン基、2,2-ジ(トリフルオロメチル)エチレン基、ノルボルネン骨格を有する2価の炭化水素基やそのハロゲン化物、アダマンタン骨格を有する2価の炭化水素基やそのハロゲン化物等が好ましい。

[0161]

本発明において、他のケイ素含有化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、それらを適切に選択しあるいは適切に組み合わせることにより、得られるポリシロキサン(A)の分子量およびガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を制御でき、また193nm以下、特に157nmの波長における透明性をさらに向上させることができる。

[0162]

ポリシロキサン(A)における各構造単位の詳細的な含有率は、それらの種類や組み合わせ、ポリシロキサン(A)の用途等に応じて変わり、それぞれの場合における各構造単位の好適な含有率は、試験等により当業者が適宜に選定することができる。

例えば、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を用いる微細加工用のレジスト材料において、酸解離性基を有し、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂成分として使用する場合、構造単位(I)の含有率は、全構造単位に対して、通常、0.1～80モル%、好ましくは0.5～70モル%、特に好ましくは1～50モル%であり、構造単位(II)の含有率は、全構造単位に対して、通常、0.1～80モル%、好ましくは0.5～70モル%、特に好ましくは1～50モ

[0160]

General Formula (10) and in General Formula (11), as aromatic group of carbon number 2 to 20 straight chain, branched or cyclic alkylene group, carbon number 2 to 20 straight chain, branched or cyclic fluoroalkylene group, carbon number 6 to 20 divalent of Q and other alicyclic group of carbon number 3 to 20 divalent, for example General Formula (8) and illustrated those which are similar to basis which corresponds respectively can be listed concerning P in general formula (9).

General Formula (10) and hydrocarbon group of divalent which possesses methylene group, difluoro methylene group, 2,2-di (trifluoromethyl) ethylene group, norbornene skeleton as Q in General Formula (11), and hydrocarbon group and halide compound etc of the divalent which possesses halide compound, adamantane skeleton are desirable.

[0161]

Regarding to this invention, as for other silicon containing compound, mixing alone or 2 kinds or more, to be able fact that you use, it can select those appropriately and be able to control molecular weight and glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of polysiloxane (A) which is acquired due to especially or combining with appropriateness, the transparency in addition in wavelength of 193 nm or less, especially 157 nm furthermore it can improve.

[0162]

exemplary content of each structural unit in polysiloxane (A) changes according to those types and combination and application etc of polysiloxane (A), when it is each one, person skilled in the art can select preferred content of each structural unit which can be put, appropriately due to test etc.

When it possesses acid-labile group in resist material for microfabrication which uses the for example deep ultraviolet light, electron beam, X-ray or other radiation, said acid-labile group dissociated doing when you use, as resin component which becomes easily alkali-dissolved usually, with 0.1 - 80 mole%, preferably 0.5~70mole%, particularly preferably 1 to 50mole%, as for content of structural unit (II), usually vis-a-vis all structural units, as for content of the structural unit (I), vis-a-vis all structural units, with 0.1 - 80 mole%, preferably 0.5~70mole%, particularly preferably 1



ル%であり、かつ該構造単位(I)と該構造単位(II)との合計含有率は、全構造単位に対して、通常、0.1~80モル%、好ましくは0.5~70モル%、特に好ましくは1~50モル%である。

また、酸解離性基(e)を有する他の構造単位(即ち、ケイ素含有化合物(3)あるいはケイ素含有化合物(4)に由来する構造単位)の含有率は、全構造単位に対して、通常、1~60モル%、好ましくは5~50モル%、特に好ましくは10~50モル%であり、それ以外の他の構造単位の含有率は、全構造単位に対して、通常、90モル%以下、好ましくは80モル%以下である。

#### [0163]

ポリシロキサン(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、[Mw]という。)、500~1,000,000、好ましくは500~50,000、特に好ましくは800~50,000である。

この場合、Mwが500未満では、得られるポリマーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が低下する傾向があり、一方1,000,000を超えると、得られるポリマーの溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

#### [0164]

ポリシロキサン(A)は、放射線に対する透明性が高く、かつアルカリ現像液に対する溶解性の制御が容易である特性を有し、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を用いる微細加工用のレジストにおける樹脂成分として極めて有用である。

また、ポリシロキサン(A)は、単独であるいは一般のポリシロキサンと混合物として、例えば、成型品、フィルム、ラミネート材、塗料成分等としても有用である。

#### [0165]

以下に、化学増幅型レジストとして有用な本発明の感放射線性樹脂組成物について説明する。

感放射線性樹脂組成物本発明の感放射線性樹脂組成物は、(イ)ポリシロキサン(A1)、並びに(ロ)感放射線性酸発生剤(以下、単に[酸発生剤]という。)含有するものである。

本発明の感放射線性樹脂組成物において、ポリシロキサン(A1)は、単独または2種以上を混合して使用することができ、またポリシロキサ

to 50mole%, At same time said structural unit (I) with said structural unit (II) with total content, usually, is 0.1 - 80 mole%, preferably 0.5~70mole%, particularly preferably 1 to 50mole% vis-a-vis all structural units.

Usually, with 1 - 60 mole%, preferably 5~50mole%, particularly preferably 10~50mole%, as for content of other structural unit otherthan that, usually, they are 90 mole % or less, preferably 80mole % or less vis-a-vis all structural units, in addition, as for content of other structural unit (Namely, silicon containing compound (3) or structural unit which derives in silicon containing compound (4)) which possesses the acid-labile group (E), vis-a-vis all structural units.

#### [0163]

average molecular weight based on polystyrene which was measured due to gel permeation chromatography (GPC) of polysiloxane (A) (Below, [Mw] with you say. ), 500 - 1,000,000, it is a preferably 500~50,000, particularly preferably 800~50,000.

In case of this, Mw under 500, is a tendency where glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of polymer which is acquired decreases, when on one hand it exceeds 1,000,000, is a tendency where solubility to solvent of the polymer which is acquired decreases.

#### [0164]

As for polysiloxane (A), transparency for radiation is high, quite it is useful as resin component in resist for microfabrication which possesses the characteristic whose control of solubility at same time for alkali development liquid is easy, uses deep ultraviolet light, electron beam, X-ray or other radiation.

In addition, polysiloxane (A), or general polysiloxane and blend doing with alone, making for example molded article, film, laminate material, paint component etc, is useful.

#### [0165]

Below, you explain concerning radiation-sensitive resin composition of useful this invention as chemically amplifying resist.

radiation-sensitive resin composition of radiation-sensitive resin composition this invention, (J2) polysiloxane (A1), and (jp2) radiation-sensitive acid generator (Below, [acid generator] with you say simply.) is something which is contained.

In radiation-sensitive resin composition of this invention, as for polysiloxane (A1), mixing alone or 2 kinds or more, it can use, in addition with polysiloxane (A1), other polysiloxane

ン(A1)と共に、他のポリシロキサンを1種以上併用することができる。

前記他のポリシロキサンとしては、例えば、前記ケイ素含有化合物(3)～(7)に由来する構造単位を少なくとも1種有するものを挙げることができる。

【0166】

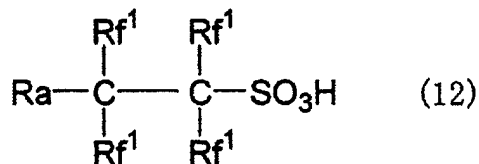
一酸発生剤一本発明の感放射線性樹脂組成物における酸発生剤は、露光により酸を発生する成分であり、その酸の作用によって、ポリシロキサン(A1)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

本発明における酸発生剤は、前記作用を有する限り特に限定されるものではないが、好ましい酸発生剤としては、露光により、トリフルオロメタンスルホン酸または下記一般式(12)で表される酸(以下、[酸(β)]という。)発生する化合物(以下、[酸発生剤(B1)]という。)含むものが好ましい。

【0167】

【化 99】

【0168】



〔一般式(12)において、各Rf1は相互に独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、Ra は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。〕

【0169】

酸発生剤(B1)としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物、ジアゾケトン化合物、ハロゲン

one kind or more conjointly use.

As aforementioned other polysiloxane, for example aforementioned silicon containing compound (3) -those which at least 1 kind possess structural unit which derives in (7) can belisted.

【0166】

It is something which possesses action where as for acid generator -acid generator - this invention in radiation-sensitive resin composition, with component which generates acid due to exposure, in action of acid, dissociated doing acid-labile group which exists in polysiloxane (A1), exposed part of result resist coating becomes the ease of solubility in alkali development liquid, forms resist pattern of positive type.

If acid generator in this invention has aforementioned action it is not something which especially is limited. As desirable acid generator, acid (Below, [acid (β)] with you say.) which is displayed with trifluoromethanesulfonic acid or below-mentioned General Formula (12) by exposure, compound which occurs (Below, [acid generator (B1)] with you say.) those which are included are desirable.

【0167】

【Chemical Formula 99】

【0168】

{In General Formula (12), each Rf1 to show fluorine atom or trifluoromethyl group mutually independence, Ra to show hydrocarbon group of univalent of fluorinated alkyl group, carbon number 3 to 20 cyclic of alkyl group, carbon number 1 to 20 straight or branched of hydrogen atom, fluorine atom, carbon number 1 to 20 straight or branched or fluorinated hydrocarbon group of univalent of carbon number 3 to 20 cyclic, as for hydrocarbon group of univalent of said cyclic and fluorinated hydrocarbon group of univalent of the said cyclic optionally substitutable. }

【0169】

acid generator (B1) as, for example onium salt compound, sulfone compound, sulfonic acid compound, carboxylic acid compound, diazo ketone compound, halogen containing

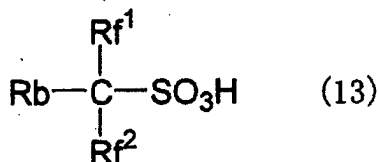
含有化合物等を挙げることができる。

本発明における酸発生剤としては、酸発生剤(B1)のみを使用することもできるが、酸発生剤(B1)と、下記一般式(13)で表される酸(以下、[酸( $\gamma-1$ )]という。)一般式(14)で表される酸(以下、[酸( $\gamma-2$ )]という。)あるいは一般式(15)で表される酸(以下、[酸( $\gamma-3$ )]という。)発生する感放射線性酸発生剤(以下、[酸発生剤(B2)]という。)を組み合わせ使用することもできる。

[0170]

[化 100]

[0171]



[一般式(13)において、Rf1はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、Rf2は水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、Rbは水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。

[0172]

一般式(14)において、Rsは炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基は置換されていてもよい。

[0173]

一般式(15)において、Rcは炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素

compound etc can be listed.

It can also use only acid generator (B1), as acid generator in this invention, but the acid generator (B1) with, acid which is displayed with acid (Below, [acid ( $\gamma-1$ )] with you say.) General Formula (14) which is displayed with below-mentioned General Formula (13) (Below, [acid ( $\gamma-2$ )] with you say.) \* it is and it can also use acid (Below, [acid ( $\gamma-3$ )] with you say.) which is displayed with General Formula (15) combining radiation-sensitive acid generator (Below, [acid generator (B2)] with you say.) which occurs.

[0170]

[Chemical Formula 100]

[0171]

In General Formula (13), Rf1 to show fluorine atom or trifluoromethyl group, Rf2 to show hydrogen atom, fluorine atom, methyl group or trifluoromethyl group, Rb to show hydrocarbon group of univalent of alkyl group, carbon number 3 to 20 cyclic of hydrogen atom, carbon number 1 to 20 straight or branched or fluorinated hydrocarbon group of univalent of carbon number 3 to 20 cyclic, as for hydrocarbon group of univalent of said cyclic and fluorinated hydrocarbon group of univalent of said cyclic optionally substitutable.

[0172]

In General Formula (14), Rs to show alkyl group of carbon number 1 to 20 straight or branched or hydrocarbon group of univalent of carbon number 3 to 20 cyclic, as for hydrocarbon group of univalent of said cyclic the optionally substitutable.

[0173]

In General Formula (15), Rc to show hydrocarbon group of univalent of fluorinated alkyl group, carbon number 3 to 20 cyclic of alkyl group, carbon number 1 to 20 straight or branched of carbon number 1 to 20 straight or branched or

基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。

]

[0174]

一般式(12)～(15)において、Ra、Rb、Rs およびRc の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等を挙げることができる。

[0175]

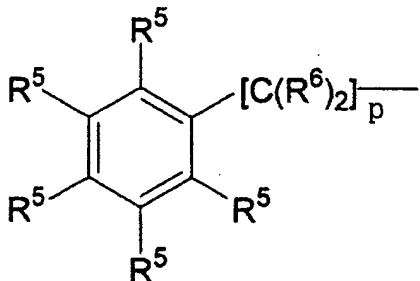
また、Ra およびRc の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基の具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-i-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-i-ブチル基、ノナフルオロ-sec-ブチル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロ-n-ヘプチル基、パーフルオロ-n-オクチル基等を挙げることができる。

また、Ra、Rb、Rs およびRc の炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基あるいはこれらの置換誘導体としては、例えば、下記式(16)～(22)で表される基等を挙げることができる。

[0176]

[化 101]

[0177]



fluorinated hydrocarbon group of univalent of carbon number 3 to 20 cyclic, as for hydrocarbon group of univalent of said cyclic and fluorinated hydrocarbon group of univalent of the said cyclic optionally substitutable.

)

[0174]

General Formula (12) - in (15), as embodiment of alkyl group of carbon number 1 to 20 straight or branched of Ra, Rb, Rs and Rc, methyl group, ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, i-butyl group, s-butyl group, t-butyl group, n-pentyl group, n-hexyl group, n-heptyl group, n-octyl group etc can be listed.

[0175]

In addition, trifluoromethyl group, pentafluoroethyl group, heptafluoro-n-propyl group, heptafluoro-i-propyl group, nonafluoro-n-butyl group, nonafluoro-i-butyl group, nonafluoro-s-butyl group, nonafluoro-t-butyl group, perfluoro-n-pentyl group, perfluoro-n-hexyl group, perfluoro-n-heptyl group, perfluoro-n-octyl group etc can be listed as embodiment of fluorinated alkyl group of carbon number 1 to 20 straight or branched of Ra and Rc.

In addition, for example below-mentioned Formula (16) - group etc which is displayed with (22) can be listed hydrocarbon group of univalent of the carbon number 3 to 20 cyclic of Ra, Rb, Rs and Rc or fluorinated hydrocarbon group of univalent of carbon number 3 to 20 cyclic or as these substituted derivative.

[0176]

[Chemical Formula 101]

[0177]

(16)

JP2004107277A

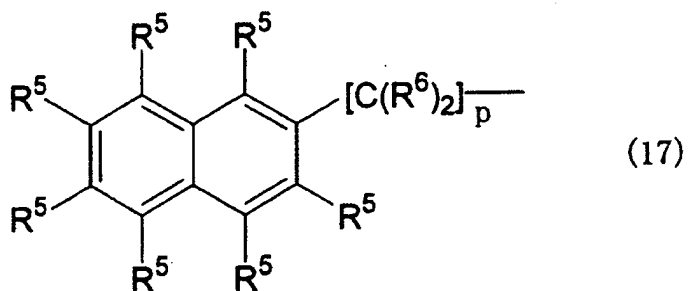
2004-04-08

【化 102】

[Chemical Formula 102]

【0178】

【0178】

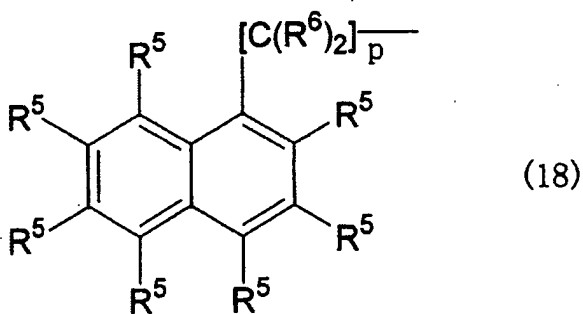


【化 103】

[Chemical Formula 103]

【0179】

【0179】

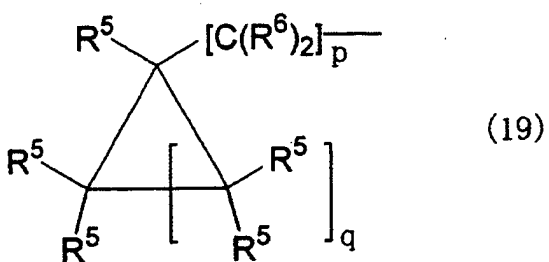


【化 104】

[Chemical Formula 104]

【0180】

【0180】

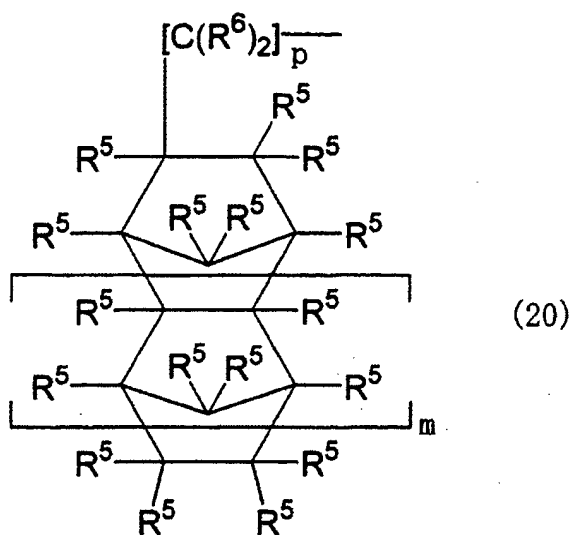


【化 105】

[Chemical Formula 105]

【0181】

【0181】

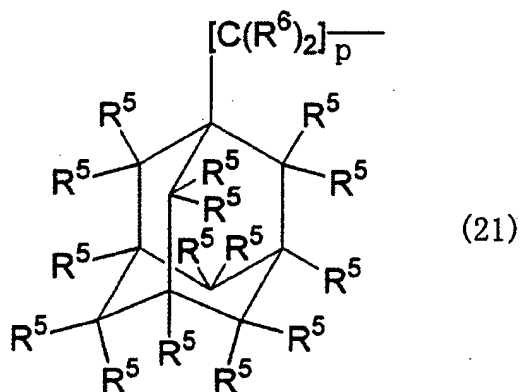


【化 106】

【0182】

[Chemical Formula 106]

[0182]

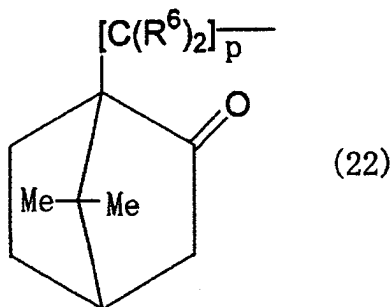


【化 107】

【0183】

[Chemical Formula 107]

[0183]



(Meはメチル基。以下同様。)

〔式(16)~(22)において、各R<sup>5</sup> は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アセチル基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、1級アミノ基、2級アミノ基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、各R<sup>6</sup> は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、pは0~10の整数である。

式(19)

において、qは1~18の整数である。

式(20)

において、mは0~3の整数である。

]

[0184]

本発明における好ましい酸(β)としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホン酸、ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸、パーフルオロ-n-オクタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, -テトラフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1, 1, 2, 2, -テトラフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, -テトラフルオロ-n-オクタンスルホン酸や、

[0185]

前記式(16)~(22)で表される基の結合手に、  
-CF(2)(CF(2))SO(3)H、-CF(2)(CF(CF(3)))SO(3)H、-CF(CF(3))CF(2)SO(3)H、-CF(CF(3))CF(CF(3))SO(3)H、-

Formula (16) - in (22), each R<sup>5</sup> shows alkyl group of alkoxy group, carbon number 1 to 10 straight or branched of the hydrogen atom, halogen atom, hydroxy group, acetyl group, carboxyl group, nitro group, cyano group, primary amino group, secondary amino group, carbon number 1 to 10 straight or branched or fluorinated alkyl group of carbon number 1 to 10 straight or branched mutually in independence, each R<sup>6</sup> shows fluorinated alkyl group of alkyl group, carbon number 1 to 10 straight or branched of straight or branched of hydrogen atom, halogen atom, 1~10 mutually in independence, p is integer 0 - 10.

Formula (19)

Putting, Q is integer 1 - 18.

Formula (20)

Putting, m is integer 0 - 3.

)

[0184]

Desirable acid in this invention (β) as, the for example trifluoromethanesulfonic acid, pentafluoroethane sulfonic acid, heptafluoro - n-propane sulfonic acid, nonafluoro - n-butane sulfonic acid, perfluoro - n-octane sulfonic acid, 1,1,2,2,- tetrafluoro - n-propane sulfonic acid, 1,1,2,2,- tetrafluoro - n-butane sulfonic acid, 1,1,2,2,- tetrafluoro - n-octane sulfonic acid and,

[0185]

CF (3) (2) SO (3) acid, for example below-mentioned system which basis of the H connects (12 - 1) - acid etc of (12 - 10) can be listed. CF (3) (2) CF (2) SO (3) H or -CF (2) C CF (3) SO (3) H, -C CF (3) CF CF (3) CF (2) SO (3) H, -CF CF (3)

C(CF<sub>3</sub>)(<sub>2</sub>)CF(<sub>2</sub>)SO(<sub>3</sub>)Hまたは-CF(<sub>2</sub>)C(CF<sub>3</sub>)(<sub>2</sub>)SO(<sub>3</sub>)Hの基が結合した酸、例えば、下記式(12-1)～(12-10)の酸等を挙げることができる。

【0186】

【化 108】

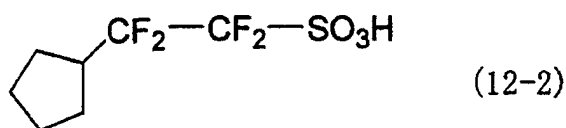
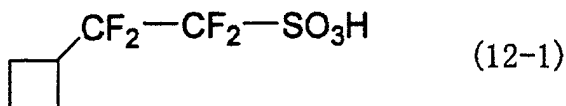
【0187】

SO(<sub>3</sub>)H, -CF Aforementioned Formula (16) - in bond of group which is displayed with (22), -CF(<sub>2</sub>)CF(<sub>2</sub>)SO(<sub>3</sub>)H, -CF(<sub>2</sub>)CF

【0186】

【Chemical Formula 108】

【0187】

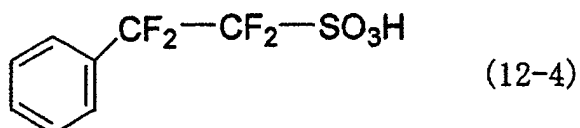
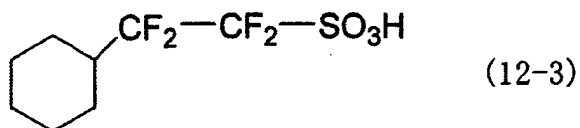


【化 109】

【0188】

【Chemical Formula 109】

【0188】



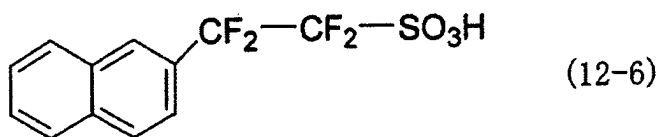
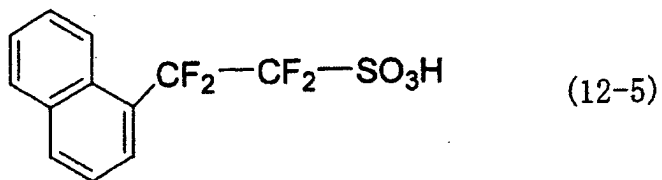
【化 110】

【0189】

【Chemical Formula 110】

【0189】



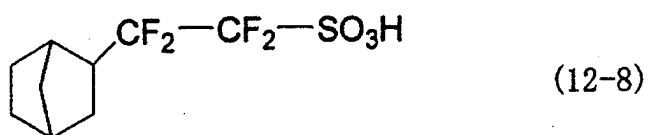
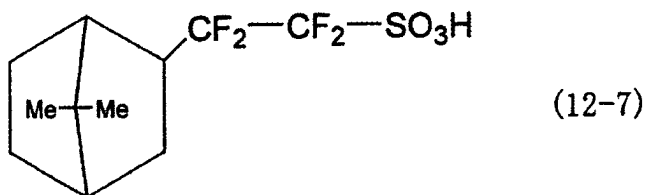


【化 111】

[Chemical Formula 111]

【0190】

[0190]

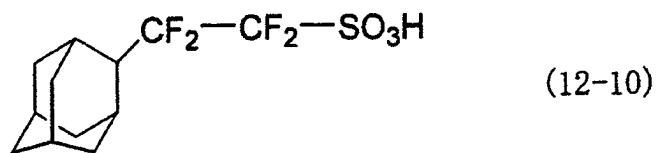
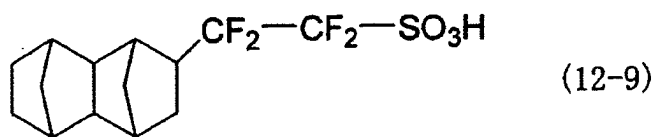


【化 112】

[Chemical Formula 112]

【0191】

[0191]



また、本発明における好ましい酸( $\gamma-1$ )としては、例えば、1-フルオロエタンスルホン酸、1-フルオロ-n-プロパンスルホン酸、1-フルオロ-n-ブタンスルホン酸、1-フルオロ-n-

In addition, desirable acid in this invention ( ;ga - 1 ) as, the for example 1- fluoroethane sulfonic acid , 1- fluoro - n-propane sulfonic acid , 1- fluoro - n-butane sulfonic acid , 1- fluoro - n-octane sulfonic acid , 1,1-di fluoroethane sulfonic acid ,

ーオクタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-*n*-プロパンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-*n*-ブタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-*n*-プロパンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-*n*-ブタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-*n*-オクタンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-*n*-プロパンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-*n*-ブタンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-*n*-オクタンスルホン酸や、

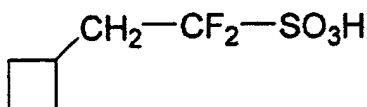
[0192]

前記式(16)~(22)で表される基の結合手に、  
-CF(2)SO(3)H、-CHF(1)SO(3)H、-C  
H(CF(3))SO(3)Hまたは-C(CF(3))(2)SO  
(3)Hの基が結合した酸、例えば、下記式(13-1)~(13-4)の酸等を挙げることができる。

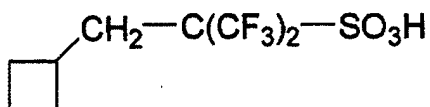
[0193]

[化 113]

[0194]



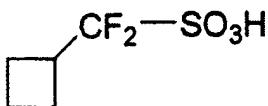
(13-1)



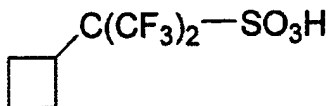
(13-2)

[化 114]

[0195]



(13-3)



(13-4)

1,1-di fluoro - *n*-propane sulfonic acid , 1,1-di fluoro - *n*-butane sulfonic acid , 1,1-di fluoro - *n*-octane sulfonic acid , 1- trifluoromethyl - *n*-propane sulfonic acid , 1- trifluoromethyl - *n*-butane sulfonic acid , 1- trifluoromethyl - *n*-octane sulfonic acid , 1,1- bis (trifluoromethyl ) ethane sulfonic acid , 1,1- bis (trifluoromethyl ) the-*n*-propane sulfonic acid , 1,1- bis (trifluoromethyl ) -*n*-butane sulfonic acid , 1,1- bis (trifluoromethyl ) -*n*-octane sulfonic acid and,

[0192]

CF (3) (2) SO (3) acid , for example below-mentioned system which basis of theH connects (13 - 1) - acid etc of (13 - 40) can be listed. CF (3) SO (3) H or -C Aforementioned Formula (16) - in bond of group which isdisplayed with (22), -CF (2) SO (3) H, -CHF(1)SO (3) H, -CH

[0193]

[Chemical Formula 113]

[0194]

[Chemical Formula 114]

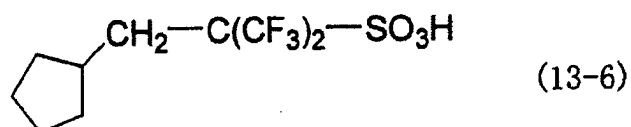
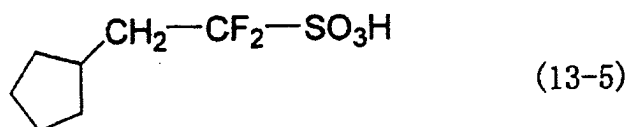
[0195]

【化 115】

[Chemical Formula 115]

【0196】

[0196]

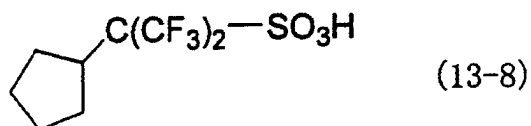
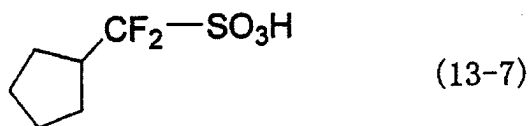


【化 116】

[Chemical Formula 116]

【0197】

[0197]

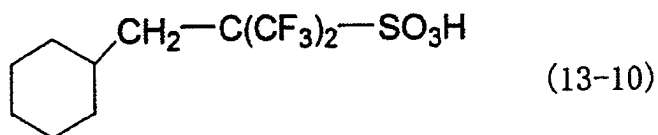
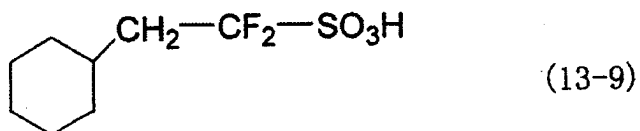


【化 117】

[Chemical Formula 117]

【0198】

[0198]

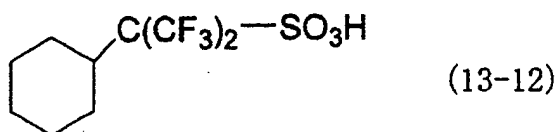
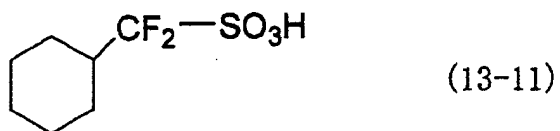


【化 118】

[Chemical Formula 118]

【0199】

[0199]

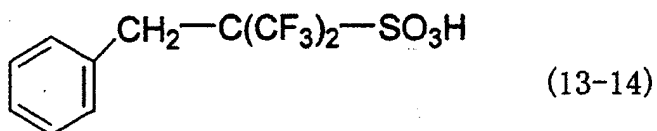
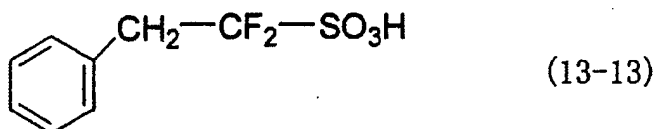


【化 119】

[Chemical Formula 119]

【0200】

[0200]

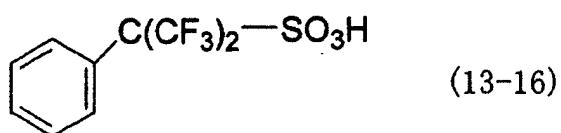
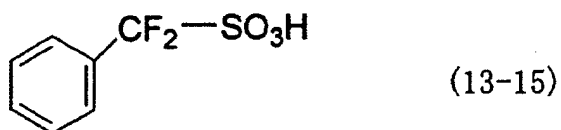


【化 120】

[Chemical Formula 120]

【0201】

[0201]

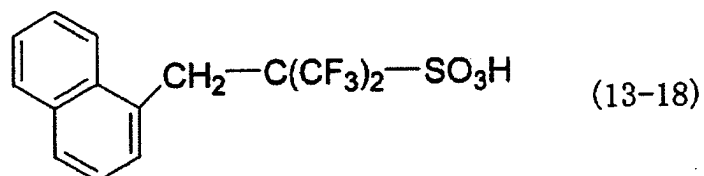
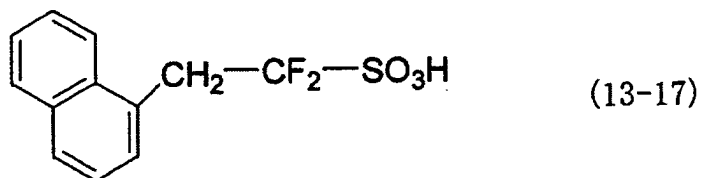


【化 121】

[Chemical Formula 121]

【0202】

[0202]

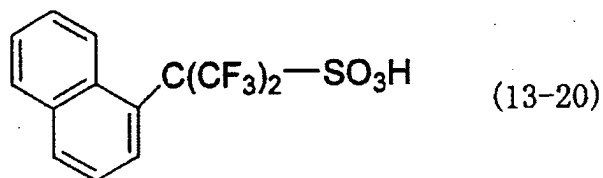
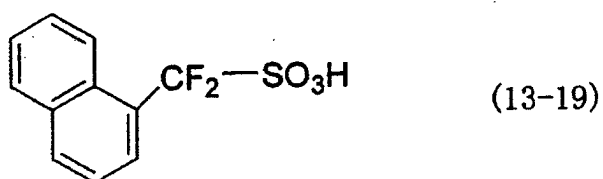


【化 122】

[Chemical Formula 122]

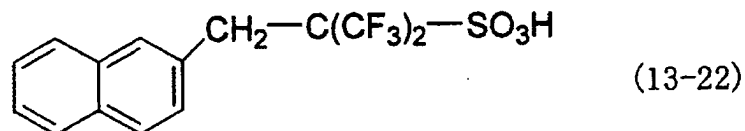
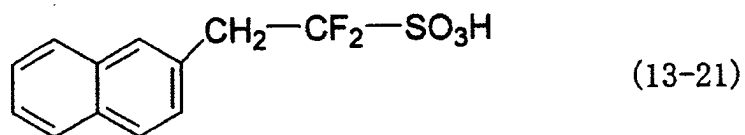
[0203]

[0203]



【化 123】

[Chemical Formula 123]



[0204]

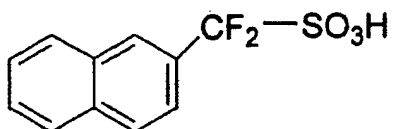
[0204]

【化 124】

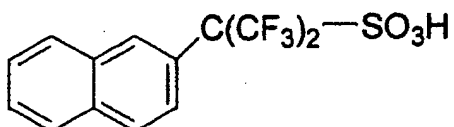
[Chemical Formula 124]

【0205】

[0205]



(13-23)



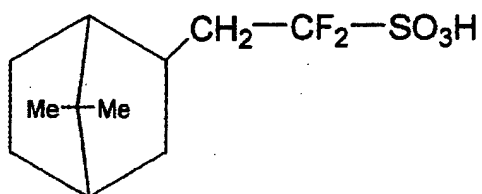
(13-24)

【化 125】

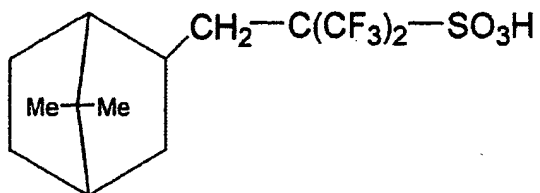
[Chemical Formula 125]

【0206】

[0206]



(13-25)



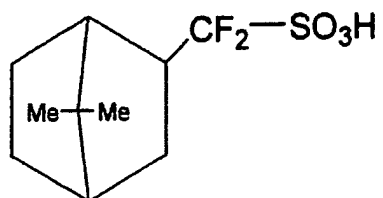
(13-26)

【化 126】

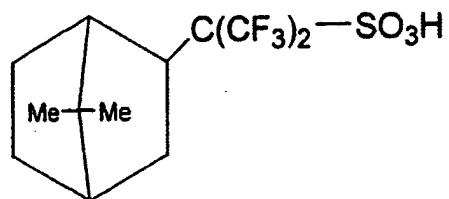
[Chemical Formula 126]

【0207】

[0207]



(13-27)



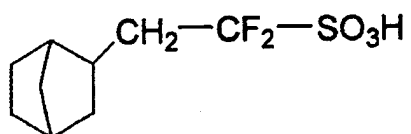
(13-28)

【化 127】

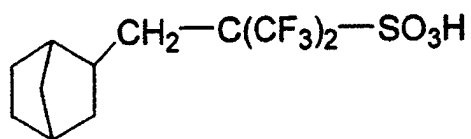
[Chemical Formula 127]

【0208】

【0208】



(13-29)



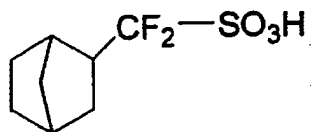
(13-30)

【化 128】

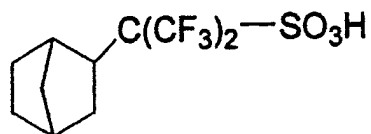
[Chemical Formula 128]

【0209】

【0209】



(13-31)



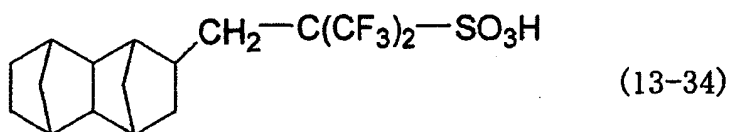
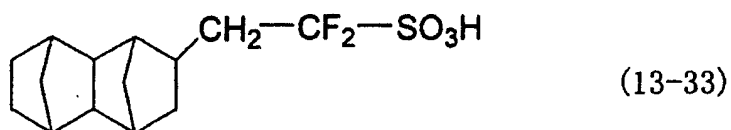
(13-32)

【化 129】

[Chemical Formula 129]

【0210】

【0210】

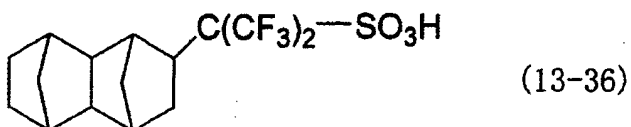
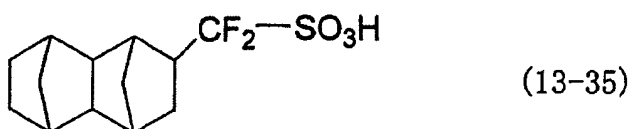


【化 130】

[Chemical Formula 130]

【0211】

【0211】

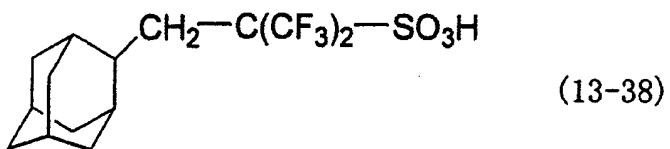
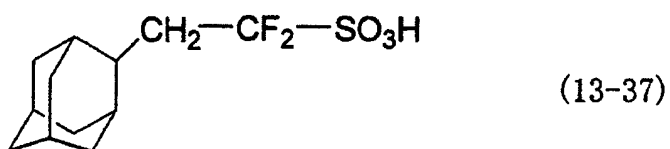


【化 131】

[Chemical Formula 131]

【0212】

【0212】



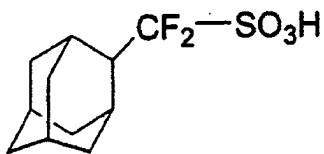
【化 132】

[Chemical Formula 132]

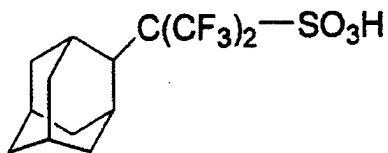
【0213】

【0213】





(13-39)



(13-40)

また、本発明における好ましい酸(γ-2)としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、n-プロパンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、i-ブタンスルホン酸、sec-ブタンスルホン酸、t-ブタンスルホン酸、n-ペンタンスルホン酸、n-ヘキサンスルホン酸、n-オクタンスルホン酸、シクロペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルスルホン酸類；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンジルスルホン酸、α-ナフタレンスルホン酸、β-ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類；10-カンファースルホン酸や、前記式(16)～(22)で表される基の結合手に、-SO<sub>3</sub>H基が結合した酸等を挙げることができる。

【0214】

さらに、本発明における好ましい酸(γ-3)としては、例えば、酢酸、n-プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸、α-ナフタレンカルボン酸、β-ナフタレンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサニカルボン酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,1-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,1-シクロヘキサニカルボン酸、1,2-シクロヘキサニカルボン酸、1,3-シクロヘキサニカルボン酸、1,4-シクロヘキサニカルボン酸、2-ノルボルナンカルボン酸、2,3-ノルボルナンジカルボン酸、ノルボルニル-2-酢酸、1-アダマンタンカルボン酸、1-アダマンタン酢酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジ酢酸、リトコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸や、前記式(16)～(22)で表される基の結合手に、-COOH基が結合した酸等を挙げることができる。

In addition, for example methane sulfonic acid, ethane sulfonic acid, n-propane sulfonic acid, n-butane sulfonic acid, i-butane sulfonic acid, s-butane sulfonic acid, t-butane sulfonic acid, n-pentane sulfonic acid, n-hexane sulfonic acid, n-octane sulfonic acid, cyclopentane sulfonic acid, cyclohexane sulfonic acid or other straight chain, branched or cyclic alkyl sulfonic acid; the benzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, benzyl sulfonic acid; α-naphthalene sulfonic acid, the β-naphthalene sulfonic acid or other aromatic sulfonic acid type; 10-camphor sulfonic acid and, aforementioned Formula (16) - acid etc which -so (3) H group connects to bond of group which is displayed with (22), can be listed the desirable acid in this invention (ga - 2) as.

【0214】

Furthermore, for example acetic acid, n-propanoic acid, butanoic acid, isobutyric acid, valeric acid, isovaleric acid, caproic acid, benzoic acid, salicylic acid, phthalic acid, terephthalic acid; α-naphthalenecarboxylic acid, the β-naphthalenecarboxylic acid, cyclobutane carboxylic acid, cyclopentane carboxylic acid, cyclohexanecarboxylic acid, 1,1-cyclobutane dicarboxylic acid, 1,2-cyclobutane dicarboxylic acid, 1,1-cyclopentane dicarboxylic acid, 1,2-cyclopentane dicarboxylic acid, 1,3-cyclopentane dicarboxylic acid, 1,1-cyclohexane dicarboxylic acid, 1,2-cyclohexane dicarboxylic acid, 1,3-cyclohexane dicarboxylic acid, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid, 2-norbornane carboxylic acid, 2,3-norbornane dicarboxylic acid, norbornyl-2-acetic acid, 1-adamantane carboxylic acid, 1-adamantane acetic acid, 1,3-adamantane dicarboxylic acid, 1,3-adamantane diacetic acid, jp9 jp7 cholic acid, deoxycholic acid, chenodiol, cholic acid and the aforementioned Formula (16) - acid etc which -COOH group connects to the bond of group which is displayed with (22), can be listed the desirable acid in this invention (ga - 3) as.

基が結合した酸等を挙げることができる。

[0215]

酸( $\beta$ )、酸( $\gamma-1$ )、酸( $\gamma-2$ )あるいは酸( $\gamma-3$ )を発生するオニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウム塩、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニル・フェニル・メチルスルホニウム塩、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウム塩、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウム塩、1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム塩、

[0216]

1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシメトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシメトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(1-メトキシエトキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-メトキシエトキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-*n*-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-*i*-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-*n*-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-*t*-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-テトラヒドロフラン-1-イル)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオ

[0215]

acid (;be), acid (;ga - 1), acid (;ga - 2) or as onium salt compound which generates acid (;ga - 3), for example diphenyl iodonium salt, bis (4 -*t*-butyl phenyl) iodonium salt, triphenyl sulfonium salt, 4- hydroxyphenyl \* phenyl \* methyl sulfonium salt, cyclohexyl \* 2- oxo cyclohexyl \* methyl sulfonium salt, dicyclohexyl \* 2- oxo cyclohexyl sulfonium salt, 2- oxo cyclohexyl dimethyl sulfonium salt, 4- hydroxyphenyl \* benzyl \* methyl sulfonium salt, 1- naphthyl dimethyl sulfonium salt, 1- naphthyl diethyl sulfonium salt, 4- cyano - 1- naphthyl dimethyl sulfonium salt, 4- cyano - 1- naphthyl diethyl sulfonium salt, 4- nitro - 1- naphthyl dimethyl sulfonium salt, 4- nitro - 1- naphthyl diethyl sulfonium salt, 4- methyl- 1- naphthyl dimethyl sulfonium salt, 4- methyl- 1- naphthyl diethyl sulfonium salt, 4- hydroxy - 1- naphthyl dimethyl sulfonium salt, 4- hydroxy - 1- naphthyl diethyl sulfonium salt,

[0216]

1 - (4 -hydroxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 -methoxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 -ethoxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 -*N*-butoxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 -methoxy methoxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 - [etokitomokishinafutaren] - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- {4 - (1 -methoxy ethoxy) naphthalene - 1-yl} tetrahydro thiphenium salt, 1- {4 - (2 -methoxy ethoxy) naphthalene - 1-yl} tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 -methoxycarbonyl oxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 - [etokishikaruboniruokishinafunafutaren] - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 -*N*-propoxy carbonyl oxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 -*i*-propoxy carbonyl oxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 -*N*-butoxy carbonyl oxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 -*t*-butoxycarbonyl oxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- {4 - (2 -tetrahydrofuranly oxy) naphthalene - 1-yl} tetrahydro thiphenium salt, 1- {4 - (2 -tetrahydropyranyly oxy) naphthalene - 1-yl} tetrahydro thiphenium salt, 1- (4 -benzyloxy naphthalene - 1-yl) tetrahydro thiphenium salt, 1- {1 - (1 -naphthyl aceto methyl) } tetrahydro thiphenium salt etc can be listed.

フェニウム塩、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-ベンジルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[1-(1-ナフチルアセトメチル)]テトラヒドロチオフェニウム塩等を挙げることができる。

[0217]

また、酸( $\beta$ )、酸( $\gamma-1$ ) あるいは酸( $\gamma-2$ )を発生するスルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

また、酸( $\beta$ )、酸( $\gamma-1$ ) あるいは酸( $\gamma-2$ )を発生するスルホン酸化合物としては、例えば、スルホン酸エステル、スルホン酸イミド、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

また、酸( $\gamma-3$ ) を発生するカルボン酸化合物としては、例えば、カルボン酸エステル、カルボン酸イミド、カルボン酸シアネート等を挙げることができる。

[0218]

また、酸( $\beta$ )、酸( $\gamma-1$ )、酸( $\gamma-2$ ) あるいは酸( $\gamma-3$ ) を発生するジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノ化合物等を挙げることができる。

また、酸( $\beta$ )、酸( $\gamma-1$ )、酸( $\gamma-2$ ) あるいは酸( $\gamma-3$ ) を発生するハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

[0219]

さらに、酸発生剤(B1)および酸発生剤(B2)以外の好ましい酸発生剤(以下、単に[他の酸発生剤]という。)としては、例えば、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-ヒドロキシフェニル・フェニル・メチルスル

[0217]

In addition, for example  $\beta$ -keto sulfone, the  $\beta$ -sulfonyl sulfone and the  $\alpha$  of these compound-di azo compound etc can be listed acid ( $\beta$ ), acid ( $\gamma-1$ ) or as the sulfone compound which generates acid ( $\gamma-2$ ).

In addition, for example sulfonic acid ester, sulfonic acid imide, aryl sulfonic acid ester, imino sulfonate etc can be listed acid ( $\beta$ ), acid ( $\gamma-1$ ) or as sulfonic acid compound which generates acid ( $\gamma-2$ ).

In addition, for example carboxylic acid ester, carboxylic acid imide, carboxylic acid cyanate etc can be listed as carboxylic acid compound which generates acid ( $\gamma-3$ ).

[0218]

In addition, for example 1,3-di keto - 2-di azo compound, diazo benzoquinone compound, diazo naphthoquinone compound etc can be listed acid ( $\beta$ ), acid ( $\gamma-1$ ), acid ( $\gamma-2$ ) or as diazo ketone compound which generates acid ( $\gamma-3$ ).

In addition, for example haloalkyl group-containing hydrocarbon compound, haloalkyl group-containing heterocyclic compound etc can be listed acid ( $\beta$ ), acid ( $\gamma-1$ ), acid ( $\gamma-2$ ) or as halogen containing compound which generates acid ( $\gamma-3$ ).

[0219]

Furthermore, acid generator (B1) and acid generator whose other than of acid generator (B2) is desirable (Below, [Other acid generator] with you say simply. ), for example diphenyl iodonium pyrene sulfonate, diphenyl iodonium n-dodecylbenzene sulfonate, diphenyl iodonium hexafluoroantimonate, bis (4 -t-butyl phenyl ) iodonium n-dodecylbenzene sulfonate, bis (4 -t-butyl phenyl ) iodonium hexafluoroantimonate, bis (4 -t-butyl phenyl ) iodonium naphthalene sulfonate, triphenyl sulfonium hexafluoroantimonate, triphenyl sulfonium naphthalene sulfonate, triphenyl sulfonium 10- camphor sulfonate, 4-hydroxyphenyl \* phenyl \* methyl sulfonium p-toluene sulfonate, 4- hydroxyphenyl \* benzyl \* methyl sulfonium p-toluene sulfonate or other other onium salt compound ; 4-tris phenacyl sulfone, mesityl phenacyl sulfone, bis (phenyl

ホニウムp-トルエンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウム p-トルエンスルホネート等の他のオニウム塩化合物; 4-トリスフェナシルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等の他のスルホン化合物; ベンゾイントシレート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等の他のスルホン酸化合物;

[0220]

1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等の他のジアゾケトン化合物; フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン等の他のハロゲン含有化合物等を挙げることができる。

本発明においては、酸発生剤として他の酸発生剤のみを使用することもできるが、他の酸発生剤を酸発生剤(B1)あるいはこれと酸発生剤(B2)との混合物と組み合わせて使用することも好ましい。

[0221]

本発明において、酸発生剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、全ポリシロキサン成分100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。

この場合、酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

[0222]

—添加剤—本発明の感放射線性樹脂組成物に

sulfonyl) methane or other other sulfone compound; benzoin tosylate, nitrobenzyl - 9,10-di ethoxy anthracene - 2-sulfonate or other other sulfonic acid compound;

[0220]

1 and 2 -naphthoquinone diazide - 4- sulfonyl chloride, 1,2-naphthoquinone diazide - 5- sulfonyl chloride, 2,3,4,4'-tetrahydroxy benzophenone 1 and 2 -naphthoquinone-diazido-4-sulfonic acid ester or 1 and 2 -naphthoquinone-diazido-5-sulfonic acid ester, 1,1,1- tris (4-hydroxyphenyl) ethane 1 and 2-naphthoquinone-diazido-4-sulfonic acid ester or 1 and 2 -naphthoquinone-diazido-5-sulfonic acid ester or other other diazo ketone compound; phenyl bis (trichloromethyl) -S-triazine, 4- methoxyphenyl bis (trichloromethyl) the-S-triazine, 1- naphthyl bis (trichloromethyl) -S-triazine or other (trichloromethyl) -S-triazine derivative, 1,1- bis (4-chloro phenyl) - 2, 2 and 2-trichloroethane or other theother halogen containing compound etc can be listed.

Regarding to this invention, it can also use only other acid generator, as the acid generator, but, also it is desirable to use other acid generator acid generator (B1) or this and acid generator (B2) with combining with blend.

[0221]

Regarding to this invention, mixing alone or 2 kinds or more, you can use acid generator.

amount used of acid generator, usually, is 0.1 - 10 parts by weight, preferably 0.5~7parts by weight from viewpoint which guarantees sensitivity and developing behavior as resist, vis-a-vis all polysiloxane component 100parts by weight.

In case of this, amount used of acid generator under 0.1 parts by weight, is a tendency where sensitivity and developing behavior decrease, when it exceeds 10 parts by weight on one hand, transparency for radiation decreasing, to be acquired the resist pattern of rectangular is a tendency which becomes difficult.

[0222]

-additive - this invention, acid scattering regulator, solubility

は、酸拡散制御剤、溶解制御剤、界面活性剤等の各種の添加剤を配合することができる。

前記酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。

このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

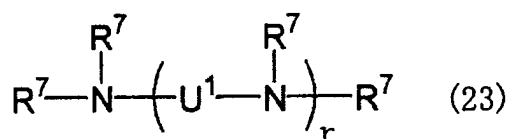
酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(23)で表される化合物(以下、[酸拡散制御剤(C)]という。)挙げることができる。

[0223]

[化 133]

[一般式(23)において、各R<sup>7</sup>は相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらのアルキル基、アリール基およびアラルキル基は水酸基等の官能基で置換されていてもよく、U<sup>1</sup>は2価の有機基を示し、rは0~2の整数である。]



[0224]

酸拡散制御剤(C)において、r=0の化合物を[含窒素化合物(C1)]とし、r=1~2の化合物を[含窒素化合物(C2)]とする。

また、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物および重合体をまとめて[含窒素化合物(C3)]とする。

さらに、酸拡散制御剤(C)以外の含窒素有機化合物としては、例えば、4級アンモニウムヒド

regulator, boundary surfactant or other various additive can be combined in the radiation-sensitive resin composition.

As for aforementioned acid scattering regulator, it is a component which possesses the reaction which controls desirable chemical reaction where it controls scattering phenomenon in resist coating of acid which it occurs from acid generator due to exposure in unexposed region.

shelflife of radiation-sensitive resin composition which is acquired by combining acid scattering regulator in this way, furthermore improves, resolution in addition as resist furthermore improves, from exposure it can hold down linewidth change of resist pattern with fluctuation of time delay (PED) to development, composition which quite is superior in process stability is acquired.

As acid scattering regulator, nitrogen-containing organic compound where basic does not change with the exposure and heat treatment in formation process of resist pattern is desirable.

compound which is displayed with for example below-mentioned General Formula (23) as nitrogen-containing organic compound in this way, (Below, [acid scattering regulator (C)] with you say.) it is listed.

[0223]

[Chemical Formula 133]

{In General Formula (23), each R<sup>7</sup> shows hydrogen atom, straight chain, branched or cyclic alkyl group, aryl group or aralkyl group mutually in independence, as for these alkyl group, aryl group and aralkyl group as for optionally substitutable, U<sup>1</sup> shows organic group of divalent with hydroxy group or other functional group, r is integer 0 - 2. }

[0224]

In acid scattering regulator (C), compound of R=0 is done [nitrogen-containing compound (C1)] with, R= compound 1 - 2 is done [nitrogen-containing compound (C2)] with.

In addition, collecting poly amino compound and polymer which 3 or more possess nitrogen atom, [nitrogen-containing compound (C3)] with it does.

Furthermore, for example quaternary ammonium hydroxide compound, amide group containing compound, urea

ロキンド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

[0225]

含窒素化合物(C1)としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

[0226]

含窒素化合物(C2)としては、例えば、エチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。

含窒素化合物(C3)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノ

compound, nitrogen-containing heterocyclic compound etc can be listed as nitrogen-containing organic compound other than the acid scattering regulator (C).

[0225]

nitrogen-containing compound (C1) as, for example *n*-hexyl amine, *n*-heptyl amine, *n*-octyl amine, *n*-nonyl amine, *n*-decyl amine, cyclohexylamine or other mono (cyclo) the alkyl amines; di-*n*-butylamine, di-*n*-pentyl amine, di-*n*-hexyl amine, di-*n*-heptyl amine, di-*n*-octyl amine, di-*n*-nonyl amine, di-*n*-decyl amine, cyclohexyl methylamine, dicyclohexyl amine or other di (cyclo) the alkyl amines; triethylamine, tri-*n*-propyl amine, tri-*n*-butyl amine, tri-*n*-pentyl amine, tri-*n*-hexyl amine, tri-*n*-heptyl amine, tri-*n*-octyl amine, tri-*n*-nonyl amine, tri-*n*-decyl amine, cyclohexyl dimethyl amine, dicyclohexyl methylamine, tricyclo hexyl amine or other tri (cyclo) alkyl amines; aniline, *n*-methylaniline, *n* and the *N*-di methylaniline, 2- methylaniline, 3- methylaniline, 4- methylaniline, 4- nitroaniline, 2,6-di methylaniline, 2,6-di isopropyl aniline, diphenylamine, triphenyl amine, naphthyl amine or other aromatic amines can be listed.

[0226]

nitrogen-containing compound (C2) as, for example ethylenediamine, *N*, *N*, *N*'&N'; - tetramethyl ethylenediamine, *N*, *N* and *N*'&N'; - tetrakis (2-hydroxypropyl) ethylenediamine, tetramethylene diamine, 1,3- bis {1 - (4 -amino phenyl) - 1-methylethyl } benzene tetramethylene diamine, hexamethylene diamine, 4,4&N'; -di amino diphenylmethane, 4,4&N'; -di amino diphenylether, 4,4&N'; -di amino benzophenone, 4,4&N'; -di amino diphenylamine, 2,2- bis (4 -amino phenyl) propane, 2- (3 -amino phenyl) - 2 - (4 -amino phenyl) propane, 2- (4 -amino phenyl) - 2 - (3 -hydroxyphenyl) propane, 2- (4 -amino phenyl) - 2 - (4 -hydroxyphenyl) propane, 1,4- bis {1 - (4 -amino phenyl) - 1-methylethyl } benzene, 1,3- bis {1 - (4 -amino phenyl) - 1-methylethyl } benzene, bis (2 -di methylamino ethyl) ether, bis (2 -di ethylamino ethyl) ether etc can be listed.

nitrogen-containing compound (C3) as, polymer etc of for example polyethylene imine, polyallylamine, 2-di

エチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

[0227]

前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-tert-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-tert-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

[0228]

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジ

methylamino ethyl acrylamide can be listed.

As aforementioned quaternary ammonium hydroxide compound, for example tetramethyl ammonium hydroxide, tetraethyl ammonium hydroxide, tetra- n-propyl ammonium hydroxide, tetra- n-butyl ammonium hydroxide etc can be listed.

[0227]

As aforementioned amide group containing compound, for example N-t-butoxycarbonyl di- n-octyl amine, N-t-butoxycarbonyl di- N-nonyl amine, N-t-butoxycarbonyl di- N-decyl amine, N-t-butoxycarbonyl dicyclohexyl amine, N-t-butoxycarbonyl - 1- adamantyl amine, N-XQPP Q p p Q N- X Q p p r N- X Q p p S N- X Q p p t N- X Q p p U N- X Q p p v N- X Q p p W N- X Q p p X N- X Q p p Y N- X Q p p N, N-di - t-butoxycarbonyl - 1- adamantyl amine, N,N-di - t-butoxycarbonyl - N-methyl- 1- adamantyl amine, N-t-butoxycarbonyl - 4,4'-di amino diphenylmethane, N, N&apos; -di - t-butoxycarbonyl hexamethylene diamine, N, N, N&apos; ,N&apos; - tetra- t-butoxycarbonyl hexamethylene diamine, N, N&apos; -di - t-butoxycarbonyl - 1,7-di amino heptane, N, the N&apos; -di - t-butoxycarbonyl - 1,8-di amino octane, N, N&apos; -di - t-butoxycarbonyl - 1,9-di amino nonane, N, N&apos; -di - t-butoxycarbonyl - 1,10-di amino decane, N and N&apos; -di - t-butoxycarbonyl - 1,12-di amino dodecane, N, Other than N&apos; -di - t-butoxycarbonyl - 4,4'-di amino diphenylmethane, N-t-butoxycarbonyl benzimidazole, N-t-butoxycarbonyl - 2-methyl benzimidazole, N-t-butoxycarbonyl - 2- phenyl benzimidazole or other N-t-butoxycarbonyl group content amino compound, the formamide, N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, acetamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, propionamide, benzamide, pyrrolidone, N-methyl-pyrrolidone etc can be listed. t-butoxycarbonyl - methyl- 1- adamantyl amine,

[0228]

As aforementioned urea compound, for example urea, methyl urea, 1,1-di methyl urea, 1,3-di methyl urea, 1,1,3,3-tetramethyl urea, 1,3-di phenyl urea, tri- n-butyl thiourea etc can be listed.

As aforementioned nitrogen-containing heterocyclic compound, you can list other than and pyrazine, pyrazole,

ル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類;ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類;ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2] オクタン等を挙げることができる。

## 【0229】

これらの酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、酸発生剤に対して、通常、100モル%以下、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。

この場合、酸拡散制御剤の配合量が100モル%を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

なお、酸拡散制御剤の配合量が0. 1モル%未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

## 【0230】

前記溶解制御剤としては、好ましくは、例えば、下記一般式(24)で表される化合物(以下、[溶解制御剤(D1)]という。)下記一般式(25)で表される化合物(以下、[溶解制御剤(D2)]という。)下記一般式(26)で表される繰り返し単位を有するポリケトン(以下、[溶解制御剤(D3)]という。)下記一般式(27)で表される繰り返し単位を有するポリスピロケタール(以下、[溶解制御剤(D4)]という。)を挙げることができ、さらに好ましくは、溶解制御剤(D1)および溶解制御剤(D2)の群から選ばれる少なくとも1種および/または溶解制御剤(D3)および溶解制御剤(D4)の群から選ばれる少なくとも1種である。

pyridazine, quino the phosphorus, purine, pyrrolidine, piperidine, 3- piperidino - 1,2- propanediol, morpholine, 4-methylmorpholine, 1,4-di methyl piperazine, 1,4-di azabicyclo [2.2 . 2] octane etc for example imidazole, 4-methyl imidazole, 1- benzyl - 2- methyl imidazole, 4-methyl- 2- phenyl imidazole, benzimidazole, 2- phenyl benzimidazole or other imidazoles ;pyridine, 2-methylpyridine, 4- methylpyridine, 2- ethylpyridine, 4- ethylpyridine, 2- phenyl pyridine, 4- phenyl pyridine, 2-methyl- 4- phenyl pyridine, nicotine, nicotinic acid, nicotinic acid amide, quinoline, 4- hydroxy quinoline, 8-oxy quinoline, acridine or other pyridine ;piperazine, 1- (2-hydroxyethyl ) piperazine or other piperazine .

## 【0229】

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these acid scattering regulator .

blended amount of acid scattering regulator, usually, 100 mole % or less, preferably 50mole % or less, furthermore is preferably 30mole % or less vis-a-vis acid generator .

In case of this, when blended amount of acid scattering regulator exceeds 100 mole%, there is a tendency where developing behavior of sensitivity and exposed part as the resist decreases.

Furthermore, when blended amount of acid scattering regulator is under 0.1 mole%, with the process condition, there is a possibility pattern and dimensional accuracy as resist decreasing.

## 【0230】

As aforementioned solubility regulator, to be able list poly spiro ketal (Below, [solubility regulator (D4)] with you say. ) which possesses repeat unit which is displayed with polyketone (Below, [solubility regulator (D3)] with you say. ) below-mentioned General Formula (27) which possesses repeat unit which is displayed with compound (Below, [solubility regulator (D2)] with you say. ) below-mentioned General Formula (26) which is displayed with the compound (Below, [solubility regulator (D1)] with you say. ) below-mentioned General Formula (25) which is displayed with preferably, for example below-mentioned General Formula (24), Furthermore preferably, solubility regulator (D1) and at least 1 kind and/or solubility regulator which is chosen from group of solubility regulator (D2) (D3) and it is a at least 1 kind which is chosen from group of solubility regulator (D4).

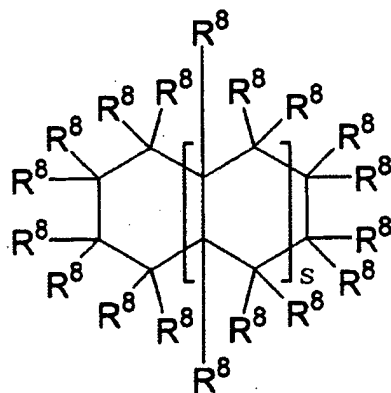


このような溶解制御剤を含有することにより、レジストとしたときの溶解コントラストおよび溶解速度をより適切に制御することができる。

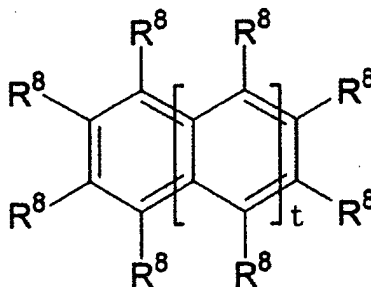
[0231]

[化 134]

〔一般式(24)および一般式(25)において、各R<sup>8</sup>は相互に独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、または下記式(i)で表される基



(24)

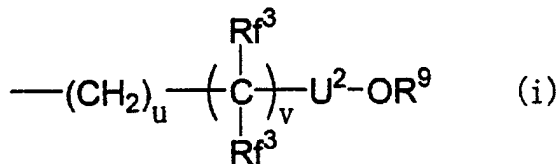


(25)

[0232]

[化 135]

(式中、各R<sup>f3</sup>は相互に独立に水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、U<sup>2</sup>は単結合、メチレン基、シクロヘキシレン基またはフェニレン基を示し、R<sup>9</sup>は水素原子または酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基を示し、uは0～3の整数であり、vは0または1である。)



を示し、かつR<sup>8</sup>の少なくとも1つが式(i)で表される基であり、sおよびtは相互に独立に0～2

When making resist by containing solubility regulator a this way, dissolution contrast and dissolution rate can be controlled more appropriately.

[0231]

[Chemical Formula 134]

General Formula (24) and in General Formula (25), as for each R<sup>8</sup> group which inindependence is displayed mutually with fluorinated alkyl group , or thebelow-mentioned Formula (i) of alkyl group , carbon number 1 to 10 straight or branched of hydrogen atom , fluorine atom , carbon number 1 to 10 straight or branched

[0232]

[Chemical Formula 135]

(In Formula, each R<sup>f3</sup> shows hydrogen atom , methyl group or trifluoromethyl group mutually inindependence, U<sup>2</sup> shows single bond , methylene group , cyclohexylene group or phenylene group , R<sup>9</sup> dissociated doing with hydrogen atom , or acid shows organic group of univalent whichcauses hydrogen atom , as for U with integer 0 - 3, as for v they are 0 or 1 .)

It shows, at same time at least one of R<sup>8</sup> is Formula (i) andwith group which is displayed, s and t is integer 0 - 2

の整数である。

]

[0233]

【化 136】

〔一般式(26)および一般式(27)において、各R<sup>8</sup> は一般式(24)および一般式(25)におけるR<sup>8</sup> と同義である。但、一般式(26)および一般式(27)におけるR<sup>8</sup> は一般式(24)および一般式(25)におけるR<sup>8</sup> と相互に同一でも異なってもよい。

]

mutually in independence.

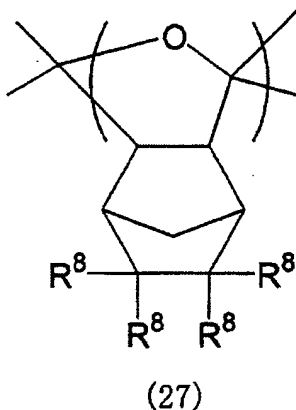
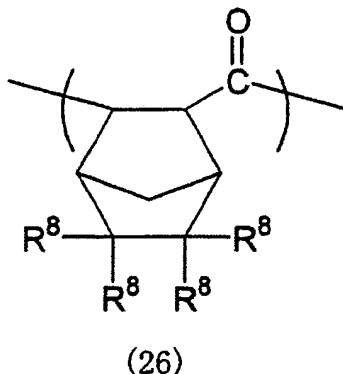
)

[0233]

[Chemical Formula 136]

General Formula (26) and in General Formula (27), as for each R<sup>8</sup> General Formula (24) and R<sup>8</sup> in General Formula (25) and it is synonymous. Tadashi and General Formula (26) and as for R<sup>8</sup> in General Formula (27) General Formula (24) and to R<sup>8</sup> in General Formula (25) and mutual identical or different .

)



[0234]

一般式(24)~(27)において、R<sup>8</sup> の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。

また、R<sup>8</sup> の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-i-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロ-n-ヘプチル基、パーフルオロ-n-オクチル基、パーフルオロ-n-ノニル基、パーフルオロ-n-デシル基等を挙げることができる。

[0234]

General Formula (24) - in (27), as alkyl group of carbon number 1 to 10 straight or branched of R<sup>8</sup>, the for example methyl group, ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, i-butyl group, s-butyl group, t-butyl group, n-pentyl group, n-hexyl group, n-heptyl group, n-octyl group, n-nonyl group, n-decyl group etc can belisted.

In addition, for example fluoromethyl group, difluoromethyl group, trifluoromethyl group, pentafluoroethyl group, heptafluoro-n-propyl group, heptafluoro-i-propyl group, nonafluoro-n-butyl group, perfluoro-n-pentyl group, perfluoro-n-hexyl group, perfluoro-n-heptyl group, perfluoro-n-octyl group, perfluoro-n-nonyl group, perfluoro-n-decyl group etc can be listed as fluorinated alkyl group of carbon number 1 to 10 straight or branched of R<sup>8</sup>.

## 【0235】

また、R8 を示す前記式(i)で表される基(以下、[官能基(i)]という。)において、U2 のシクロヘキシレン基およびフェニレン基中の2つの結合手はそれぞれ、1, 2-位、1, 3-位あるいは1, 4-位にあることができる。

## 【0236】

また、R9 の酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基としては、例えば、*t*-ブトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルカルボニル基、2, 2, 2-トリクロロエチルカルボニル基、2-(トリメチルシリル)エチルカルボニル基、*i*-ブチルカルボニル基、ビニルカルボニル基、アリルカルボニル基、ベンジルカルボニル基、4-エトキシ-1-ナフチルカルボニル基、メチルジチオカルボニル基等の有機カルボニル基；

## 【0237】

メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、*t*-ブトキシメチル基、*t*-ブチルチオメチル基、(フェニルジメチルシリル)メトキシメチル基、ベンジロキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基、シロキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル基、ビス(2-クロロエトキシ)メチル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、1-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフランニル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-メチル-1-メトキシエチル基、1-メチル-1-ベンジロキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-メチル-1-ベンジロキシ-2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2-トリメチルシリルエチル基、2-(フェニルセレンニル)エチル基等の、式(i)中の酸素原子と結合してアセタール構造を形成する有機基；

## 【0238】

トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、ジエチル-*i*-プロピルシリル基、ジメチルエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、トリ-*p*-キシリルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t*-ブチルメトキシフェニルシリル基等のアルキルシリ

## 【0235】

In addition, group which is displayed with aforementioned Formula (i) which shows R8 (Below, [functional group (I)] with you say.) putting, cyclohexylene group of U2 and 2 bond in phenylene group can be respectively, 1 and 2-position, 1,3-position or in 1 and 4-position.

## 【0236】

In addition, dissociated doing with acid of R9, as organic group of univalent which causes hydrogen atom, for example *t*-butoxycarbonyl group, methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, *i*-propoxy carbonyl group, 9-fluorenyl methyl carbonyl group, 2,2,2-trichloroethyl carbonyl group, 2-(trimethylsilyl) the ethyl carbonyl group, *i*-butyl carbonyl group, vinyl carbonyl group, allyl carbonyl group, benzyl carbonyl group, 4-ethoxy-1-naphthyl carbonyl group, methyl dithio carbonyl group or other organic carbonyl group ;

## 【0237】

methoxymethyl group, methylthio methyl group, ethoxymethyl group, ethyl thio methyl group, *t*-butoxy methyl group, *t*-butyl thio methyl group, (phenyl dimethyl silyl) connecting with oxygen atom in methoxymethyl group, benzyloxy methyl group, *t*-butoxy methyl group, siloxy methyl group, 2-methoxy ethoxymethyl group, 2,2,2-trichloro ethoxymethyl group, bis(2-chloro ethoxy) methyl group, 2-(trimethylsilyl) ethoxymethyl group, 1-methoxy cyclohexyl group, tetrahydropyranyl group, 4-methoxy tetrahydropyranyl group, tetrahydrofuranlyl group, tetrahydrothiopyranyl group, tetrahydro thio furanyl group, 1-methoxyethyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-(2-chloro ethoxy) ethyl group, 1-methyl-1-methoxyethyl group, 1-methyl-1-benzyloxy ethyl group, 1-(2-chloro ethoxy) ethyl group, 1-methyl-1-benzyloxy-2-fluoroethyl group, 2,2,2-trichloroethyl group, 2-trimethylsilyl ethyl group, 2-([fenirusereniru]) ethyl group or other, Formula (i), organic group ; which forms acetal structure

## 【0238】

trimethylsilyl group, triethyl silyl group, tri-*i*-propyl silyl group, dimethyl-*i*-propyl silyl group, diethyl-*i*-propyl silyl group, dimethyl ethyl silyl group, *t*-butyl dimethyl silyl group, *t*-butyl diphenylsilyl group, tri benzyl silyl group, tri-*p*-xylyl silyl group, triphenyl silyl group, diphenylmethyl silyl group, *t*-butyl methoxyphenyl silyl group or other alkyl silyl group ;2-methyl-2-adamantyl group, 2-ethyl-2-adamantyl group, 2-methyl-2-norbornyl group, 2-ethyl-

ル基; 2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-ノルボルニル基、2-エチル-2-ノルボルニル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基等のアルキル置換脂環族基等を挙げることができる。

【0239】

これらの酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基のうち、t-ブトキシカルボニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基等が好ましい。

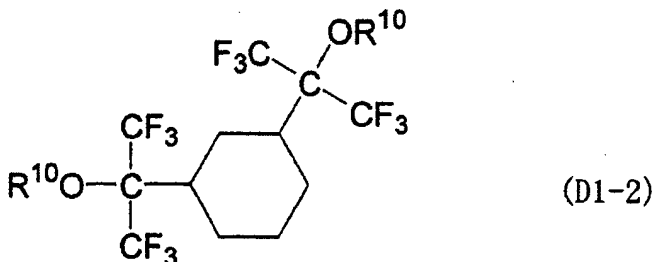
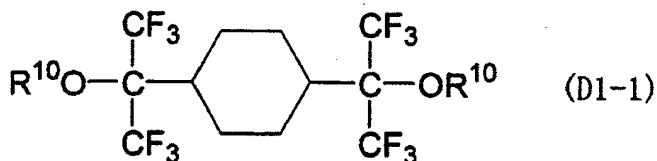
【0240】

好ましい溶解制御剤(D1)としては、例えば、下記一般式(D1-1)～式(D1-4)で表される化合物等を挙げることができる。

【0241】

【化 137】

【0242】



【化 138】

【0243】

2-norbornyl group, 1-methyl cyclopentyl group, 1-ethyl cyclopentyl group, 1-methyl cyclohexyl group, 1-ethyl cyclohexyl group or other alkyl substituted cycloaliphatic group etc can be listed.

【0239】

dissociated doing with these acid, among organic group of univalent which causes hydrogen atom, t-butoxycarbonyl group, methoxymethyl group, ethoxymethyl group, 1-methoxyethyl group, 1-ethoxyethyl group etc is desirable.

【0240】

Desirable solubility regulator (D1) as, for example below-mentioned General Formula (D1 - 1) - the compound etc which is displayed with type (D1 - 4) can be listed.

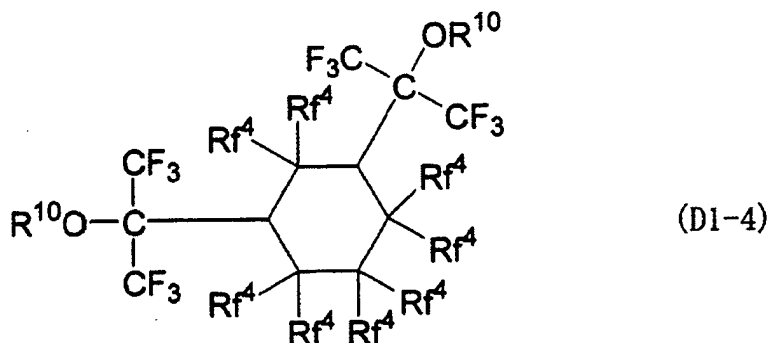
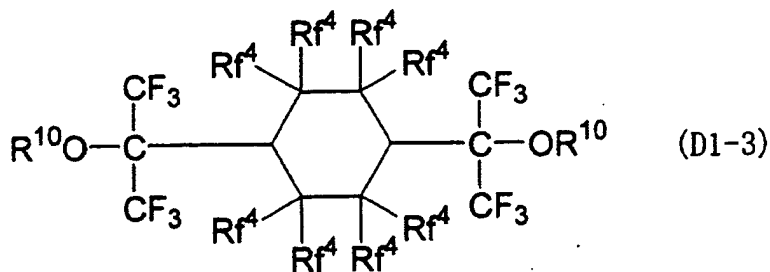
【0241】

[Chemical Formula 137]

【0242】

[Chemical Formula 138]

【0243】



〔一般式(D1-1) ~ (D1-4) において、各R10は相互に独立に水素原子、t-ブトキシカルボニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基または1-エトキシエチル基を示し、各Rf4は相互に独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。但、一般式(D1-3) および一般式(D1-4) では、それぞれ8つのRf4が同時に水素原子をとることがない。

〕

〔0244〕

また、好ましい溶解制御剤(D2)としては、例えば、下記一般式(D2-1) ~ 式(D2-5) で表される化合物等を挙げることができる。

〔0245〕

〔化 139〕

〔0246〕

General Formula (D1 - 1) - in (D1 - 4), hydrogen atom , t-butoxycarbonyl group , methoxymethyl group , ethoxymethyl group , 1- methoxyethyl group or 1 -ethoxyethyl group it shows each R10 mutually in independence, each Rf4 shows hydrogen atom , fluorine atom or trifluoromethyl group mutually in independence. Tadashi and General Formula (D1 - 3) or with General Formula (D1 - 4), there are not times when respectively 8 horn Rf4 take hydrogen atom simultaneously.

〕

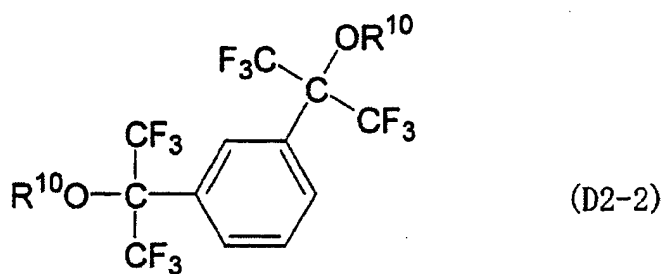
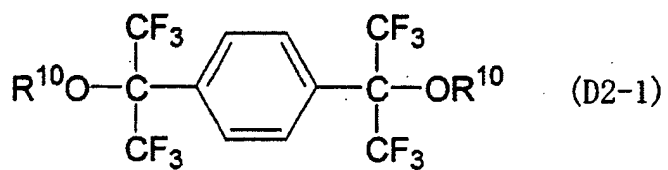
〔0244〕

In addition, for example below-mentioned General Formula (D2 - 1) - compound etc which is displayed with type (D2 - 5) can be listed desirable solubility regulator (D2) as.

〔0245〕

〔Chemical Formula 139〕

〔0246〕

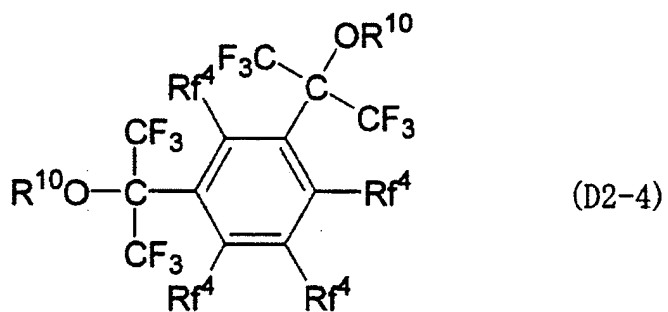
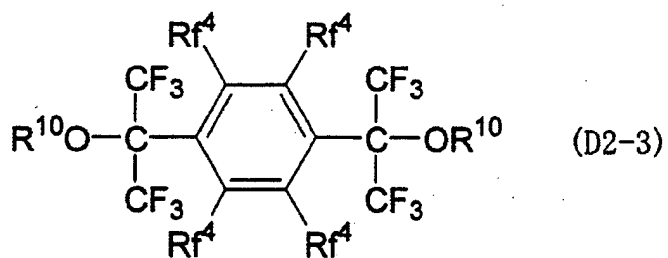


【化 140】

[Chemical Formula 140]

【0247】

【0247】

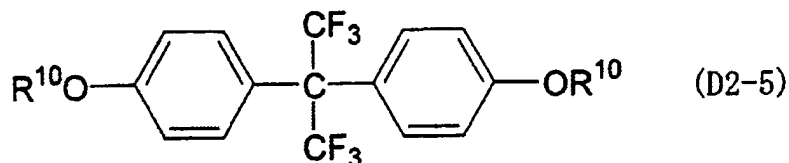


【化 141】

[Chemical Formula 141]

【0248】

【0248】



〔一般式(D2-1) ~ (D2-5) において、各R<sup>10</sup>および各R<sup>f4</sup>は一般式(D1-1) ~ (D1-4) におけるそれぞれR<sup>10</sup>およびR<sup>f4</sup>と同義である。但、一般式(D2-3) および一般式(D2-4) では、それぞれ4つのR<sup>f4</sup>が同時に水素原子をとることがない。

〕

【0249】

溶解制御剤(D1)としては、例えば、下記式(D1-1-1)、式(D1-1-2)、式(D1-2-1)または式(D1-2-2)の化合物がさらに好ましく、また溶解制御剤(D2)としては、例えば、下記式(D2-1-1)、式(D2-1-2)、式(D2-2-1)、式(D2-2-2)または式(D2-5-1)の化合物がさらに好ましい。

【0250】

【化 142】

【0251】

General Formula (D2 - 1) - in (D2 - 5), as for each R<sup>10</sup> and each R<sup>f4</sup> General Formula (D1 - 1)- respective R<sup>10</sup> and R<sup>f4</sup> in (D1 - 4) and it is synonymous. Tadashi and General Formula (D2 - 3) or with General Formula (D2 - 4), there are not times when respectively R<sup>f4</sup> of 4 takes hydrogen atom simultaneously.

)

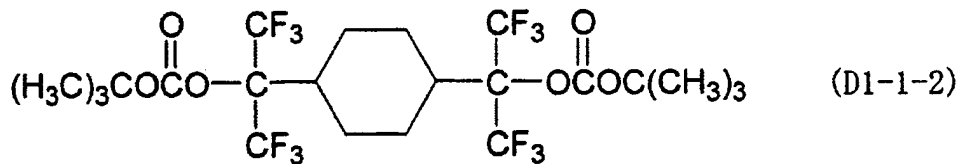
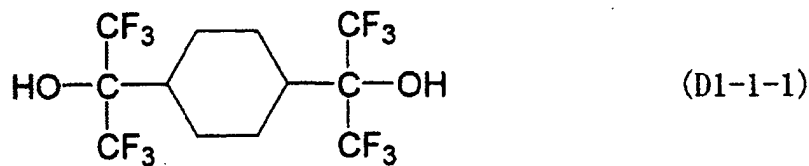
【0249】

solubility regulator (D1) as, for example below-mentioned system (D1 - 1 - 1), formula (D1 - 1 - 2), formula (D1 - 2 - 1) or compound of type (D1 - 2 - 2) furthermore is desirable, for example below-mentioned system (D2 - 1 - 1), formula (D2 - 1 - 2), formula (D2 - 2 - 1), formula (D2 - 2 - 2) or the compound of type (D2 - 5 - 1) furthermore is desirable in addition solubility regulator (D2) as.

【0250】

【Chemical Formula 142】

【0251】

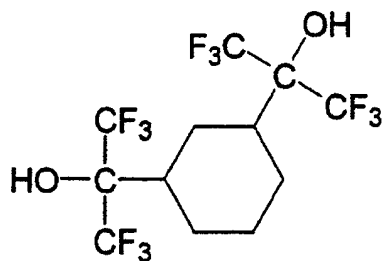


【化 143】

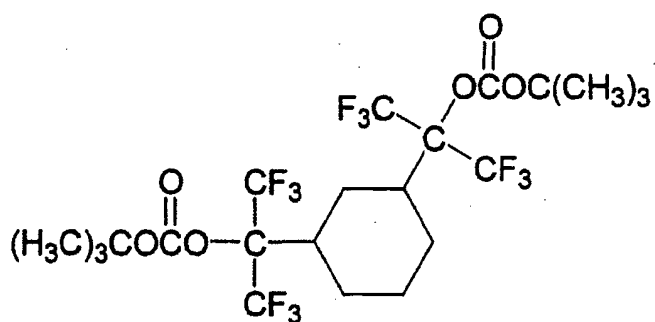
【0252】

【Chemical Formula 143】

【0252】



(D1-2-1)



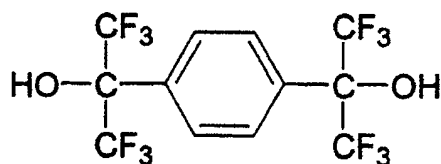
(D1-2-2)

【化 144】

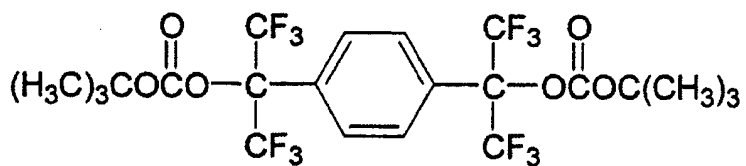
[Chemical Formula 144]

【0253】

[0253]



(D2-1-1)



(D2-1-2)

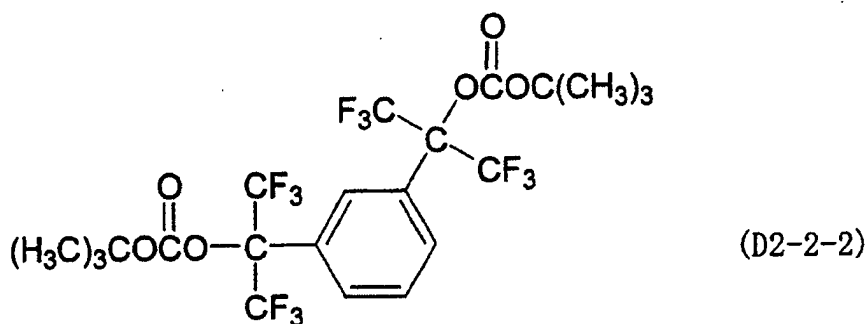
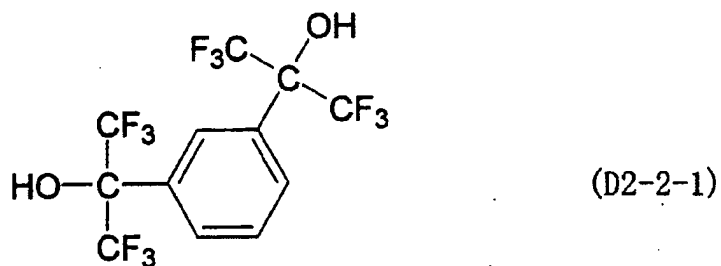
【化 145】

[Chemical Formula 145]

【0254】

[0254]



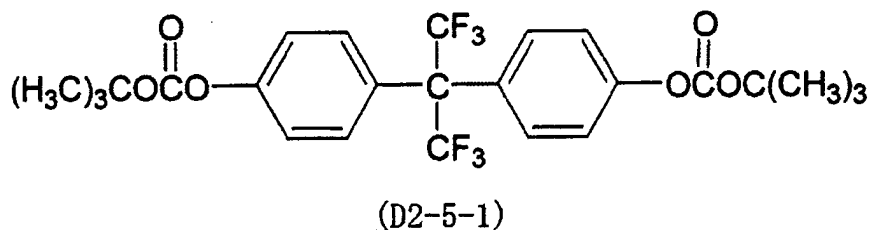


【化 146】

[Chemical Formula 146]

【0255】

【0255】



また、溶解制御剤(D4)としては、下記式(D4-1)で表される繰り返し単位を有するポリスピロケタールがさらに好ましい。

In addition, poly spiro ketal which possesses repeat unit which is displayed with below-mentioned type (D4 - 1) solubility regulator (D4) as, furthermore is desirable.

【0256】

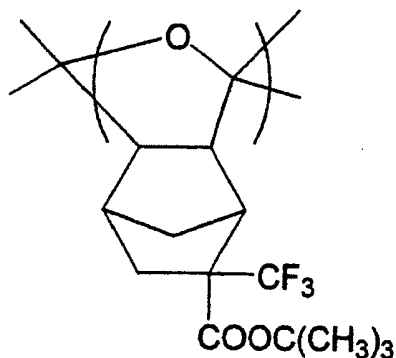
【0256】

【化 147】

[Chemical Formula 147]

【0257】

【0257】



(D4-1)

溶解制御剤(D3)であるポリケトンおよび溶解制御剤(D4)であるポリスピロケタルのMwは、通常、300～100,000、好ましくは800～3,000である。

【0258】

本発明において、溶解制御剤の配合量は、全ポリシロキサン成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

この場合、溶解制御剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0259】

前記界面活性剤は、塗布性、ストリーション、現像性を改良する作用を示す成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフロローNo. 75、同No. 95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301、同EF303、同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171、同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラドFC430、同FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)等を挙げることができる。

Mw of poly spiro ketal which is a polyketone and a solubility regulator (D4) which are a solubility regulator (D3), usually, 300 - 100,000, is preferably 800~3,000.

【0258】

Regarding to this invention, blended amount of solubility regulator, usually, is 50 parts by weight or less, preferably 30parts by weight or less vis-a-vis all polysiloxane component 100parts by weight.

In case of this, when blended amount of solubility regulator exceeds 50 parts by weight, decreases there is a tendency where heat resistance as resist.

【0259】

Aforementioned boundary surfactant is component which shows action which improves coating property, striation, developing behavior etc.

As boundary surfactant a this way, other than for example polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene n-octyl phenyl ether, polyoxyethylene n-nonyl phenyl ether, polyethylene glycol dilaurate, polyethylene glycol distearate or other nonionic surfactant, with following tradename, Kp 341 (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make), poly flow no. 75, same No. 95 (Kyo-eisha Chemical Co. Ltd. (DB 69-145-1389) make), F Top e F301, same E F303, same Ef 352 (Tohkem Products Corporation (DB 69-104-6825) make), Megafax F171, same F173 (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), Fluorad f C430, Same F C431 (Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) make), Asahi Guard A G710, Surfron S-382, same SC-101, same SC-102, same SC-103, same SC-104, same SC-105, same SC-106 (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) make) etc can be listed.

これらの界面活性剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、全ポリシロキサン成分100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

また、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

#### [0260]

一組成物溶液の調製—本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、1～25重量%、好ましくは2～15重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2  $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタン、2-ペンタン、3-メチル-2-ブタン、2-ヘキサノ、4-メチル-2-ペンタン、3-メチル-2-ペンタン、3,3-ジメチル-2-ブタン、2-ヘプタン、2-オクタノ等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタン、3-メチルシクロペンタン、シクロヘキサノ、2-メチルシクロヘキサノ、2,6-ジメチルシクロヘキサノ、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*i*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*i*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*sec*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*n*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*i*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*n*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*i*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*sec*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*tert*-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類や、

#### [0261]

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these boundary surfactant.

blended amount of boundary surfactant, usually, is 2 parts by weight or less vis-a-vis all polysiloxane component 100parts by weight.

In addition, antihalation agent, adhesion aid, storage stabilizer, foam inhibitor etc can be listed as additive other than description above.

#### [0260]

-composition solution manufacturing -this invention radiation-sensitive resin composition in order for total solid component concentration, usually, to become 1 - 25 weight%, preferably 2~15weight% normally, at time of use, after melting in solvent, is manufactured by fact that it filters with the filter of for example hole diameter 0.2  $\mu$ m extent, as composition solution.

As solvent which is used for manufacturing aforementioned composition solution, ketones; propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono-*n*-propyl ether acetate, propylene glycol mono-*i*-propyl ether acetate, propylene glycol mono-*n*-butyl ether acetate, propylene glycol mono-*i*-butyl ether acetate, propylene glycol mono-*s*-butyl ether acetate, propylene glycol mono-*t*-butyl ether acetate or other propylene glycol monoalkyl ether acetate of ketones; cyclopentanone, 3-methyl cyclopentanone, cyclohexanone, 2-methyl cyclohexanone, 2,6-di methyl cyclohexanone, isophorone or other cyclic of for example 2-butanone, 2-pentanone, 3-methyl-2-butanone, 2-hexanone, 4-methyl-2-pentanone, 3-methyl-2-pentanone, 3,3-di methyl-2-butanone, 2-heptanone, 2-octanone or other straight or branched; methyl 2-hydroxypropanoate, ethyl 2-hydroxypropanoate, 2-hydroxy *n*-propyl propanoate, 2-hydroxy *i*-propyl propanoate, 2-hydroxy *n*-butyl propanoate, 2-hydroxy *i*-butyl propanoate, 2-hydroxy propanoic acid *s*-butyl, 2-hydroxy propanoic acid *t*-butyl or other 2-hydroxy propanoic acid alkyl; methyl 3-methoxypropionate, ethyl 3-methoxypropionate, methyl 3-ethoxypropanoate, ethyl 3-ethoxypropionate or other 3-alkoxy propanoic acid alkyl and,

#### [0261]

2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-オクタノール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール等のフッ素含有アルコール類；

## [0262]

2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、ヘプタフルオロブチル酢酸エチル、ヘキサフルオログルタル酸エチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、ペンタフルオロプロピオン酸エチル、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、エチルトリフルオロアセテート、イソプロピル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデカノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、パーフルオロ(2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸)メチル、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸n-ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、トリフルオロ酢酸n-ブチル等のフッ素含有エステル類；

## [0263]

2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロ

2 and 3 -di fluoro benzyl alcohol , 2,2,2-trifluoroethanol , 1,3-di fluoro - 2- propanol , 1,1,1- trifluoro - 2- propanol , 3,3,3- trifluoro - 1- propanol , 2,2,3,3,4,4,4- heptafluoro - 1- butanol , 2,2,3,3,4,4,5,5- octafluoro - 1- pentanol , 3,3,4,4,5,5,5- heptafluoro - 2- pentanol , 1 H, 1 H-perfluoro - 1- octanol , 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-perfluoro - 1- octanol , 1 H, 1 H, 9 H-perfluoro - 1- nonanol , 1 H, 1H, 2 H, 3 H, 3 H-perfluorononane - 1,2-diol , 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-perfluoro - 1- decanol , 1 H, 1 H, 2 H, 3 H and 3H-perfluoro undecane - 1,2-diol or other fluorine containing alcohols ;

## [0262]

2, 2 and 2 -trifluoroethyl butanoate , ethyl heptafluoro butanoate , heptafluoro butyl ethylacetate , hexafluoro glutaric acid ethyl , ethyl - 3- hydroxy - 4,4,4- trifluoro butanoate , ethyl - 2- methyl- 4,4,4- trifluoro aceto acetate , ethyl penta fluoro benzoate , ethyl penta fluoro propionate , ethyl pentafluoropropionate , ethyl perfluoro octanoate , ethyl - 4,4,4- trifluoro aceto acetate , ethyl - 4,4,4- trifluoro butanoate , ethyl - 4,4,4- trifluoro crotonate , ethyl trifluoro sulfonate , ethyl - 3- (trifluoromethyl ) butanoate , ethyl trifluoro pyruvate , ethyl trifluoroacetate , isopropyl - 4,4,4- trifluoro aceto acetate , methyl perfluoro decanoate , methyl perfluoro (2 -methyl- 3- oxa hexanoate ) , [mechirupaafuruorononanoecto ] , methyl perfluoro octanoate , methyl- 2,3,3,3- tetrafluoro propionate , methyl trifluoro aceto acetate , methyl trifluoro aceto acetate , perfluoro (2, 5 and 8 -trimethyl - 3,6,9- tri oxa dodecanoic acid ) methyl , propylene glycol trifluoromethyl ether acetate , propylene glycol methyl ether trifluoromethyl acetate , trifluoromethyl n-butyl acetate , 3- trifluoromethoxy methyl propionate , 1,1,1- trifluoro - 2- propyl acetate , trifluoroacetic acid n-butyl or other fluorine containing esters ;

## [0263]

2 -fluoro anisol , 3- fluoro anisol , 4- fluoro anisol , 2,3-di fluoro anisol , 2,4-di fluoro anisol , 2,5-di fluoro anisol ,

アニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、2H-パーフルオロ(5-メチル-3, 6-ジオキサノン)、2H-パーフルオロ(5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン)、(パーフルオロ-n-ブチル)テトラヒドロフラン、パーフルオロ(n-ブチルテトラヒドロフラン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル等のフッ素含有エーテル類;

[0264]

2, 4-ジフルオロプロピオフェノン、フルオロシクロヘキサン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサジオン、トリフルオロブタノール-1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、パーフルオロシクロヘキサノン等のフッ素含有ケトン類;トリフルオロアセトアミド、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン等のフッ素含有アミン類; 2, 4-ジフルオロトルエン、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)等のフッ素置換環状炭化水素類等のフッ素含有溶剤のほか、

[0265]

n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-

5,8-di fluoro - 1,4- benzo dioxane , trifluoro acetaldehyde ethyl hemiacetal , 2 H-perfluoro (5 -methyl- 3,6-di oxa nonane ) , 2 H-perfluoro (5, 8, 11 and 14 -tetramethyl - 3,6,9,12,15- penta oxa octadecane ) , (perfluoro - n-butyl ) tetrahydrofuran , perfluoro (n-butyl tetrahydrofuran ) , propylene glycol trifluoromethyl ether or other fluorine containing ethers ;

[0264]

2 and 4 -di fluoro propiophenone , fluoro cyclohexane , 1,1,1,2,2,3,3- heptafluoro - 7,7-di methyl- 4,6- octane dion , 1,1,1,3,5,5,5- heptafluoro pentane - 2,4-dion , 3,3,4,4,5,5,5- heptafluoro - 2- pentanone , 1,1,1,2,2,6,6,6- octafluoro - 2,4- hexanedione , trifluoro butanol - 1,1,1- trifluoro - 5- methyl- 2,4- hexanedione , perfluoro cyclohexanone or other fluorine containing ketones ;trifluoro acetamide , perfluoro tributyl amine , perfluoro trihexyl amine , perfluoro tri pentyl amine , perfluorotripropyl amine or other fluorine containing amines ;2,4-di fluoro toluene , perfluorodecalin , perfluoro (1 and 2 -di methylcyclohexane ) , other than perfluoro (1 and 3 -di methylcyclohexane ) or other fluorine substitution cyclic hydrocarbon or other fluorine containing solvent ,

[0265]

N-propanol , i-propanol , n-butanol , t-butanol , cyclohexanol , ethylene glycol monomethyl ether , ethyleneglycol monoethyl ether , ethyleneglycol mono - n-propyl ether , ethyleneglycol mono - n-butyl ether , diethylene glycol dimethyl ether , diethylene glycol diethyl ether , diethylene glycol di- n-propyl ether , diethylene glycol di- n-butyl ether , ethylene glycol monomethyl ether acetate , ethyleneglycol monoethyl ether acetate , ethyleneglycol mono - n-propyl ether acetate , propylene glycol monomethyl ether , propylene glycol monoethyl ether , propylene glycol mono - n-propyl ether , toluene , xylene , ethyl 2-hydroxy-2methylpropanoate , ethyl ethoxyacetate , ethyl hydroxyacetate , methyl 2-hydroxy-3-methylbutyrate , 3-methoxybutyl acetate , 3- methyl- 3- methoxybutyl acetate , 3- methyl- 3- methoxybutyl propionate , 3- methyl- 3- methoxybutyl butanoate , ethylacetate , n-propyl acetate , n-butyl acetate , methyl acetoacetate , ethyl acetoacetate , methyl pyruvate , ethyl pyruvate , N-methyl-pyrrolidone , N,N-dimethylformamide , N,N-dimethylacetamide , benzyl

メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

[0266]

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、フッ素含有溶剤等が好ましい。

[0267]

ーレジストパターンの形成方法一本発明の感放射線性樹脂組成物においては、露光により酸発生剤から酸が発生し、その酸の作用によって、ポリシロキサン(A1)中の酸解離性基が解離して、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基あるいはカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去されて、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハーや、予め下層膜を形成した基板等の上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、[PB]という。)行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。

その際に使用される放射線としては、ArKrエキシマレーザー(波長134nm)、Kr(2)エキシマレーザー(波長147nm)、F(2)エキシマレーザー(波長157nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはKrFエキシマレーザー(波長2

ethyl ether, di-n-hexyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, caproic acid, caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, diethyl maleate, γ-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate etc can be listed.

[0266]

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these solvent, but especially, ketones, propylene glycol monoalkyl ether acetate of ketones, cyclic of straight or branched, 2-hydroxy propanoic acid alkyl type, 3-alkoxy propanoic acid alkyl type and fluorine containing solvent etc are desirable.

[0267]

-resist pattern regarding radiation-sensitive resin composition of formation method - this invention, acid to occur from the acid generator due to exposure, in action of acid, acid-labile group in polysiloxane (A1) doing dissociated, to cause for example phenolic hydroxy group, alcoholic hydroxy group or carboxyl group, as a result, the solubility for alkali development liquid of exposed part of resist to become high, the said exposed part with alkali development liquid being melted and being removed, resist pattern of positive type is acquired.

When forming resist pattern from radiation-sensitive resin composition of this invention, composition solution, afterwith spin coating, cast coating, roll coating or other appropriate coating means, formed resist coating wafer which the sheath is done and, by application making on substrate or other which beforehand formed bottom layer film with for example silicon wafer, aluminum, in order preheating treatment (Below, [PB] with you say.) doing, to form predetermined resist pattern from when, is exposed to said resist coating.

Arkr excimer laser (wavelength 134nm), Kr (2) excimer laser (wavelength 147nm), F (2) excimer laser (wavelength 157nm), Arf excimer laser (wavelength 193nm) or KrF excimer laser (wavelength 248nm) is desirable as radiation which is used for that occasion.

48nm)が好ましい。

本発明においては、露光後に加熱処理(以下、[PEB]という。)行うことが好ましい。

このPEBにより、ポリシロキサン(A1)中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。

PEBの加熱条件は、レジスト組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

[0268]

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の下層膜を形成しておくことができ、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

[0269]

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。

この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

[0270]

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペ

which is used for that occasion.

Regarding to this invention, after exposing heat treatment (Below, [PEB] with you say.) it is desirable to do.

Due to this PEB, dissociation reaction of acid-labile group in polysiloxane (A1) advances smoothly.

heating condition of PEB changes with blend composition of resist composition, but usually, 30 - 200 °, it is a preferably 50~170°.

[0268]

Regarding to this invention, in order to pull out latent capacity of radiation-sensitive resin composition to maximum limit, as disclosed in for example Japan Examined Patent Publication Hei 6-12452 disclosure etc, to form bottom layer film of the organic type or inorganic type on substrate which is used in order to prevent the basic impurity or other influence which it is possible, in addition is included in the environment atmosphere, as disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-188598 disclosure etc, it is possible also, or to provide protective film on resist coating, it is possible also to jointly use these technology.

[0269]

Next, predetermined resist pattern is formed by developing resist coating which is exposed.

for example sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, silicic acid sodium, meta silicic acid sodium, ammonia water, ethylamine, n-propyl amine, diethylamine, di-n-propyl amine, triethylamine, methyl diethylamine, ethyl dimethyl amine, triethanolamine, tetramethyl ammonium hydroxide, pyrrole, piperidine, choline, 1,8-di azabicyclo - [5.4.0] - 7 -undecene, 1,5-di azabicyclo - [4.3.0] - alkaline aqueous solution to which 5 -nonene or other alkaline compound melt at least 1 kind is desirable as developer which is used for development.

concentration of aforementioned alkaline aqueous solution, usually, is 10 wt% or less.

In case of this, when concentration of alkaline aqueous solution exceeds 10 weight%, there is a possibility also unexposed part melting in developer and is not desirable.

[0270]

In addition, is possible also fact that for example organic solvent is added to the developer which consists of aforementioned alkaline aqueous solution.

As aforementioned organic solvent, for example acetone, 2-butanone, 4-methyl-2-pentanone, cyclopentanone,

シクロヘキサノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類;メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類;酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。

この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

[0271]

#### 【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

ここで、部は特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw:東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40°Cの分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

吸光係数:

各ポリシロキサンを2-ヘプタノンに溶解して、

cyclohexanone, 3-methyl cyclopentanone, 2,6-di methyl cyclohexanone or other ketones ;methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol, cyclopentanol, cyclohexanol, 1,4- hexanediol, 1,4- hexane dimethylol or other alcohols ;tetrahydrofuran, dioxane or other ethers ;ethylacetate, n-butyl acetate, i-amyl acetate or other esters ;toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons and phenol, acetylacetone, dimethylformamide etc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these organic solvent.

As for amount used of organic solvent, 100 volume% or less are desirable vis-a-vis the alkaline aqueous solution.

In case of this, when amount used of organic solvent exceeds 100 volume %, developing behavior decreasing, there is a possibility developing residue of exposed part becoming many.

In addition, is possible also fact that boundary surfactant etc is added suitable amount to developer which consists of alkaline aqueous solution.

Furthermore, after developing with developer which consists of the alkaline aqueous solution, generally, washing with water, it dries.

[0271]

#### [Embodiment of the Invention]

Below, listing Working Example, furthermore you explain embodiment of the this invention concretely.

However, this invention is not something which what constraint is done in these Working Example.

If here, you do not specially mention section, it is a weight basis.

It did each measurement \*evaluation in Working Example and Comparative Example, in below-mentioned manner.

Mw :Tosoh Corporation (DB 69-057-1724) make making use of GPC column (G2000 HXL 2, G3000 HXL 1, G4000 HXL 1), with analysis condition of the flow 1.0ml/min, elution solvent tetrahydrofuran, column temperature 40\*, it measured due to gel permeation chromatography (GPC) which designates monodisperse polystyrene as standard.

light absorption coefficient:

Melting each polysiloxane in 2-heptanone, it manufactured



固形分濃度5%の樹脂溶液を調製した。

その後、各樹脂溶液をふっ化マグネシウム基板上にスピコートにより塗布し、110℃あるいは140℃に保持したホットプレート上で90秒間加熱して、膜厚1,000Åの被膜を形成した。

その後、この被膜について、波長157nmおよび193nmにおける吸光係数を測定した。

【0272】

【実施例】

合成例1300ミリリットルのオートクレーブに、ヘプタフルオロー-n-プロピルトリフルオロビニルエーテル42gをジエチルエーテル100ミリリットルに溶解した溶液を仕込み、シクロペンタジエン10gを加えた。

その後、オートクレーブを密閉し、100℃で8時間加熱して反応させた。

反応終了後、ジエチルエーテルを留去したのち、精留することにより、24mmHgにおける沸点が69℃の留分として、化合物20gを得た。

この化合物について、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>Cおよび<sup>19</sup>FによるNMR分析(化学シフトδ)およびガスクロマトグラフィー質量分析(GC=MS)を行ったところ下記のとおりであり、前記式(α-1-3)で表される5-ヘプタフルオロー-n-プロポキシ-5,6,6-トリフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンのエキソ体とエンド体との等量混合物として同定された。

この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図1に、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを図2に、<sup>19</sup>F-NMRスペクトルを図3に示す。

【0273】

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(δ;単位ppm): 1.9~2.2, 2.6, 2.8(以上、CH(2)部); 3.1, 3.2~3.4, 3.7~3.9(以上、橋頭部); 5.6, 6.0, 6.2~6.4(以上、炭素-炭素二重結合部)。

<sup>13</sup>C-NMRスペクトル(δ;単位ppm): 32, 42(以上、CH(2)部); 43, 48, 49, 53(以上、橋頭部); 103~122(フッ素原子に結合した炭素原子); 123, 134, 137(以上、炭素-炭素二重結合部)。

<sup>19</sup>F-NMRスペクトル(δ;単位ppm): -131, -127, -124, -123, -122, -120, -115, -113, -109, -107, -106, -88~-79, -82。

resin solution of the solid component concentration 5%.

After that, each resin solution application it made on fluoridation magnesium substrate with spin coating, 110 & or 140 \* 90 second it heated on hot plate which is kept formed coating of film thickness 1,000\*.

After that, light absorption coefficient in wavelength 157nm and 193 nm concerning this coating, was measured.

【0272】

【Working Example(s)】

In autoclave of synthesis example 1300ml, solution which melts heptafluoro-n-propyl trifluoro vinyl ether 42 g in diethyl ether 100ml was inserted, cyclopentadiene 10 g was added.

After that, it closed airtight autoclave, 100 \* with 8-hour heated and reacted.

After reaction termination, after removing diethyl ether, boiling point in 24 mmHg by distillation doing, compound 20 g was acquired 69 \* as distillation fraction.

Concerning this compound, <sup>1</sup>H, with <SP>13</SP>C and <sup>19</sup>F nmr (chemical shift δ) and when gas chromatography mass analysis (GC-MS) was done with below-mentioned sort, identification it was done as exo isomer of 5-heptafluoro-N-propoxy-5,6,6-trifluoro bicyclo[2.2.1]hepto-2-ene which are displayed with aforementioned type (α-1-3) and equivalent blend of endo isomer.

<SP>1</SP>H-nmr spectrum of this compound in Figure 1, <SP>13</SP>C-nmr spectrum in Figure 2, <sup>19</sup>F-nmr spectrum are shown in Figure 3.

【0273】

<SP>1</SP>H-nmr spectrum (δ; unit ppm): 1.9 - 2.22.62.8 (Above, CH (2) section); 3.13.2 - 3.43.7 - 3.9 (Above, bridgehead section); 5.66.06.2 - 6.4 (Above, carbon-carbon double bond section).

<SP>13</SP>C-nmr spectrum (δ; unit ppm): 32 and 42 (Above, CH (2) section); 43, 48, 49 and 53 (Above, bridgehead section); 103 - 122 (carbon atom which is connected to fluorine atom); 123, 134, 137 (Above, carbon-carbon double bond section).

<sup>19</sup>F-nmr spectrum (δ; unit ppm): -131, -127, -124, -123, -122, -120, -115, -113, -109, -107, -106, -88 - -79, -82.

GC-MS(m/e): 28, 66, 69, 115, 147, 332.

[0274]

合成例2攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、トリエトキシシラン15g、5-ヘプタフルオロ-n-プロポキシ-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン20gを仕込み、室温にて攪拌したのち、塩化白金酸(H(2)PtCl(6))の0.2モル-プロピルアルコール溶液0.1ミリリットルを加えて、反応を開始させ、80°Cで18時間加熱した。

その後、反応溶液を室温に戻し、n-ヘキサンで希釈したのち、セライトを敷いた吸引ロートでろ過し、得られたろ液を減圧留去して、粗生成物を得た。

その後、粗生成物を精製して、4mmHgにおける沸点が110°Cの留分として、化合物13gを得た。

この化合物について、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C、<sup>19</sup>Fおよび<sup>29</sup>SiによるNMR分析(化学シフトδ)およびガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)を行ったところ下記のとおりであり、前記式(1-1-3)で表される化合物(以下、[ケイ素含有化合物(a-1)]とする。)として同定された。

この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図4に、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを図5に、<sup>19</sup>F-NMRスペクトルを図6に示す。

[0275]

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): 1.2(CH(3)部); 1.2~1.5, 1.6~2.1, 2.5~2.9(以上、橋頭部); 3.8(CH(2)部)。

<sup>13</sup>C-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): 14, 18(以上、CH(3)部); 22, 30, 43~47(以上、橋頭部); 69(CH(2)部); 103~110, 112~124(以上、フッ素原子に結合した炭素原子)。

<sup>19</sup>F-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): -132, -130, -129, -127, -126, -122, -121, -120~-117, -113~-112, -87, -85, -82, -79。

<sup>29</sup>Si-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): -51。

GC-MS(m/e): 69, 79, 97, 109, 119, 129, 148, 163, 183, 314, 495。

[0276]

合成例3300ミリリットルのオートクレーブに、4-(トリフルオロビニルオキシ)-2, 2, 3, 3, 4,

GC-MS(M/E): 286, 669, 115, 147 and 332.

[0274]

Including 0.2 mole i-propyl alcohol solution 0.1 ml of H starting reaction (2) Ptcl (6), 80 °with 18 hours it heated. After in 3-neck flask where synthesis example 2stirrer, reflux condenser, thermometer is mounted, inserted triethoxysilane 15 g and 5-heptafluoro-n-propoxy-5,6,6-trifluoro bicyclo [2.2.1] hepto-2-ene 20 g, agitating with room temperature, chloroplatinic acid

After that, you reset reaction solution to room temperature, after diluting with the n-hexane, you filtered with absorption funnel which spread celite, vacuum distillation doing filtrate which is acquired, you acquired crude product.

After that, refining crude product, boiling point in 4 mmHg it acquired the compound 13 g 110 ° as distillation fraction.

Concerning this compound, <sup>1</sup>H, with <SP>1<SP>H-nmr spectrum of this compound in Figure 4, <SP>13<SP>C-nmr spectrum in Figure 5, <sup>19</sup>F-nmr spectrum are shown in Figure 6.

<SP>1<SP>H-nmr spectrum (δ; unit ppm): 1.2 (CH (3) section); 1.2 - 1.5, 1.6 - 2.12.5 - 2.9 (Above, bridgehead section); 3.8 (CH (2) section).

[0275]

<SP>1<SP>H-nmr spectrum (δ; unit ppm): 1.2 (CH (3) section); 1.2 - 1.5, 1.6 - 2.12.5 - 2.9 (Above, bridgehead section); 3.8 (CH (2) section).

<SP>13<SP>C-nmr spectrum (δ; unit ppm): 14 and 18 (Above, CH (3) section); 22, 30, 43 - 47 (Above, bridgehead section); 69 (CH (2) section); 103 - 110, 112 - 124 (Above, carbon atom which is connected to fluorine atom).

<sup>19</sup>F-nmr spectrum (δ; unit ppm): -132, -130, -129, -127, -126, -122, -121, -120 - 117, -113 - 112, -87, -85, -82, -79.

<sup>29</sup>Si-nmr spectrum (δ; unit ppm): -51.

GC-MS(M/E): 69, 97, 109, 119, 129, 148, 163, 183, 314 and 495.

[0276]

In autoclave of synthesis example 3300ml, 4-(trifluoro vinyl oxy)-2, 2, 3, 3, 4 and 4-hexafluoro-1-butanol 42 g the

4-ヘキサフルオロ-1-ブタノール42gをジエチルエーテル100ミリリットルに溶解した溶液を仕込み、ジシクロペンタジエンの熱分解により合成したシクロペンタジエン10gを加えた。

その後、オートクレーブを密閉し、120°Cで10時間加熱して反応させた。

反応終了後、ジエチルエーテルを留去したのち、精留することにより、10mmHgにおける沸点が85°Cの留分として、化合物21gを得た。

この化合物について、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>Cおよび<sup>19</sup>FによるNMR分析(化学シフト $\delta$ )およびガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)を行ったところ下記のとおりであり、前記式( $\alpha$ -1-17)で表される5-(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-4-ヒドロキシブトキシ)-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンのエキソ体とエンド体との等量混合物として同定された。

#### 【0277】

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル( $\delta$ ; 単位ppm): 1.9~2.2, 2.6, 2.8(以上、CH(2)部); 3.1, 3.2~3.4, 3.7~3.9(以上、橋頭部); 5.6, 6.0, 6.2~6.4(以上、炭素-炭素二重結合部)。

<sup>13</sup>C-NMRスペクトル( $\delta$ ; 単位ppm): 32, 42(以上、CH(2)部); 43, 48, 49, 53(以上、橋頭部); 103~122(フッ素原子に結合した炭素原子); 123, 134, 137(以上、炭素-炭素二重結合部)。

<sup>19</sup>F-NMRスペクトル( $\delta$ ; 単位ppm): -131, -127, -124, -123, -122, -120, -115, -113, -109, -107, -106, -88~-79, -82。

GC-MS(m/e)CI[M+H<sup>+</sup>]: 345。

#### 【0278】

合成例4攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、トリエトキシシラン15g、合成例3で得た5-(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-4-ヒドロキシブトキシ)-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン20gを仕込み、室温にて攪拌したのち、塩化白金酸(H<sub>2</sub>(2)PtCl<sub>6</sub>(6))の0.2モル-プロピルアルコール溶液0.1ミリリットルを加えて、反応を開始させ、80°Cで18時間加熱した。

その後、反応溶液を室温に戻し、n-ヘキサンで希釈したのち、セライトを敷いた吸引ロートでろ過し、得られたろ液を減圧留去して、粗生成

solution which is melted in diethyl ether 100ml was inserted, cyclopentadiene 10 g which is synthesized with thermal decomposition of dicyclopentadiene was added.

After that, it closed airtight autoclave, 120 ° with 10 hours heated and reacted.

After reaction termination, after removing diethyl ether, boiling point in 10 mmHg by distillation doing, compound 21 g was acquired 85 ° as distillation fraction.

Concerning this compound, <sup>1</sup>H, with <sup>13</sup>C and <sup>19</sup>F nmr (chemical shift  $\delta$ ) and when gas chromatography mass analysis (GC-MS) was done with below-mentioned sort, identification it was done 5 it is displayed with aforementioned type ( $\alpha$ -1-17) - (1, 1, 2, 2, 3 and 3-hexafluoro-4-hydroxy butoxy) - 5, 6 and 6-trifluoro bicyclo as exo isomer of [2.2.1] hepto-2-ene and equivalent blend of endo isomer.

#### 【0277】

<sup>1</sup>H-nmr spectrum ( $\delta$ ; unit ppm): 1.9 - 2.22, 2.6, 2.8 (Above, CH (2) section); 3.1, 3.2 - 3.4, 3.7 - 3.9 (Above, bridgehead section); 5.6, 6.0, 6.2 - 6.4 (Above, carbon-carbon double bond section).

<sup>13</sup>C-nmr spectrum ( $\delta$ ; unit ppm): 32 and 42 (Above, CH (2) section); 43, 48, 49 and 53 (Above, bridgehead section); 103 - 122 (carbon atom which is connected to fluorine atom); 123, 134, 137 (Above, carbon-carbon double bond section).

<sup>19</sup>F-nmr spectrum ( $\delta$ ; unit ppm): -131, -127, -124, -123, -122, -120, -115, -113, -109, -107, -106, -88 - -79, -82.

GC-MS (M/E) CI [M+H<sup>+</sup>]: 345.

#### 【0278】

Including 0.2 mole i-propyl alcohol solution 0.1 ml of H starting reaction (2) PtCl<sub>6</sub> (6), 80 ° with 18 hours it heated. After in 3-neck flask where synthesis example 4 stirrer, reflux condenser, thermometer is mounted, 5 it acquires with the triethoxysilane 15 g and synthesis example 3 - (1, 1, 2, 2, 3 and 3-hexafluoro-4-hydroxy butoxy) - 5, 6 and 6-trifluoro bicyclo inserted [2.2.1] hepto-2-ene 20 g, agitating with room temperature, chloroplatinic acid

After that, you reset reaction solution to room temperature, after diluting with the n-hexane, you filtered with absorption funnel which spread celite, vacuum distillation doing filtrate

物を得た。

その後、粗生成物を精製して、2mmHgにおける沸点が102℃の留分として、化合物13gを得た。

この化合物について、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C、<sup>19</sup>Fおよび<sup>29</sup>SiによるNMR分析(化学シフトδ)およびガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)を行ったところ下記のとおりであり、前記式(1-1-17)で表される化合物(以下、[ケイ素含有化合物(a-2)]とする。)として同定された。

【0279】

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): 1.2(CH(3)部); 1.2~1.5, 1.6~2.1, 2.5~2.9(以上、橋頭部); 3.8(CH(2)部)。

<sup>13</sup>C-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): 14, 18(以上、CH(3)部); 22, 30, 43~47(以上、橋頭部); 69(CH(2)部); 103~110, 112~124(以上、フッ素原子に結合した炭素原子)。

<sup>19</sup>F-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): -132, -130, -129, -127, -126, -122, -121, -120~-117, -113~-112, -87, -85, -82, -79。

<sup>29</sup>Si-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): -51。

GC-MS(m/e)CI[M+H<sup>+</sup>]: 509。

【0280】

合成例5300ミリリットルのオートクレーブに、2, 2, 3, 3, 4, 5, 5-ヘプタフルオロペンタ-4-エン-1-オール42gをジエチルエーテル100ミリリットルに溶解した溶液を仕込み、ジシクロペンタジエンの熱分解により合成したシクロペンタジエン13gを加えた。

その後、オートクレーブを密閉し、120℃で10時間加熱して反応させた。

反応終了後、ジエチルエーテルを留去したのち、精留することにより、20mmHgにおける沸点が72℃の留分として、化合物24gを得た。

この化合物について、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>Cおよび<sup>19</sup>FによるNMR分析(化学シフトδ)およびガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)を行ったところ下記のとおりであり、前記式(α-1-24)で表される5-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-3-ヒドロキシプロピル)-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンのエキソ体とエンド体との等量混合物として同定された。

which is acquired, you acquired crude product.

After that, refining crude product, boiling point in 2 mmHg it acquired the compound 13 g 102 ° as distillation fraction.

Concerning this compound, <sup>1</sup>H, with <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si nmr (chemical shift; δ) and when gas chromatography mass analysis (GC-MS) was done with below-mentioned sort, compound which is displayed with aforementioned type (1-1-17) (Below, [silicon containing compound (A-2)] with it does.), identification it was done.

【0279】

<sup>1</sup>H-nmr spectrum (δ; unit ppm): 1.2 (CH (3) section); 1.2 - 1.5, 1.6 - 2.1, 2.5 - 2.9 (Above, bridgehead section); 3.8 (CH (2) section).

<sup>13</sup>C-nmr spectrum (δ; unit ppm): 14 and 18 (Above, CH (3) section); 22, 30, 43 - 47 (Above, bridgehead section); 69 (CH (2) section); 103 - 110, 112 - 124 (Above, carbon atom which is connected to fluorine atom).

<sup>19</sup>F-nmr spectrum (δ; unit ppm): -132, -130, -129, -127, -126, -122, -121, -120 - 117, -113 - 112, -87, -85, -82, -79.

<sup>29</sup>Si-nmr spectrum (δ; unit ppm): -51.

GC-MS (M/E) CI [M+H<sup>+</sup>]: 509.

【0280】

In autoclave of synthesis example 5300ml, 2, 2, 3, 3, 4, 5 and 5-heptafluoro penta-4-ene-1-ol 42 G solution which is melted in diethyl ether 100ml was inserted, cyclopentadiene 13 g which is synthesized with thermal decomposition of dicyclopentadiene was added.

After that, it closed airtight autoclave, 120 ° with 10 hours heated and reacted.

After reaction termination, after removing diethyl ether, boiling point in 20 mmHg by distillation doing, compound 24 g was acquired 72 ° as distillation fraction.

identification it was done 1, 1, 2 and 2-tetrafluoro-3-hydroxypropyl]-5,6,6-trifluoro bicyclo as exo isomer of [2.2.1] hepto-2-ene and equivalent blend of endo isomer. Concerning this compound, <sup>1</sup>H, with <sup>13</sup>C and <sup>19</sup>F nmr (chemical shift; δ) and when gas chromatography mass analysis (GC-MS) was done with below-mentioned sort, it is displayed with aforementioned type (α-1-24) -

## [0281]

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): 1. 9~2. 2, 2. 6, 2. 8(以上, CH(2)部); 3. 1, 3. 2~3. 4, 3. 7~3. 9(以上, 橋頭部); 5. 6, 6. 0, 6. 2~6. 4(以上, 炭素-炭素二重結合部)。

<sup>13</sup>C-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): 32, 42(以上, CH(2)部); 43, 48, 49, 53(以上, 橋頭部); 103~122(以上, フッ素原子に結合した炭素原子); 123, 134, 137(以上, 炭素-炭素二重結合部)。

<sup>19</sup>F-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): -131, -127, -124, -123, -122, -120, -115, -113, -109, -107, -106, -88~-79, -82。

GC-MS(m/e)CI[M+H<sup>+</sup>]: 279。

## [0282]

合成例6攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、トリエトキシシラン15g、合成例5で得た5-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-3-ヒドロキシプロピル)-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン 20gを仕込み、室温にて攪拌したのち、塩化白金酸(H(2)PtCl(6))の0. 2モル-プロピルアルコール溶液0. 1ミリリットルを加えて、反応を開始させ、80℃で18時間加熱した。

その後、反応溶液を室温に戻し、n-ヘキサンで希釈したのち、セライトを敷いた吸引ロートでろ過し、得られたろ液を減圧留去して、粗生成物を得た。

その後、粗生成物を精製して、3mmHgにおける沸点が92℃の留分として、化合物13gを得た。

この化合物について、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C、<sup>19</sup>Fおよび<sup>29</sup>SiによるNMR分析(化学シフトδ)およびガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)を行ったところ下記のとおりであり、前記式(1-1-24)で表される化合物(以下、[ケイ素含有化合物(a-3)]とする。)として同定された。

## [0283]

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): 1. 2(CH(3)部); 1. 2~1. 5, 1. 6~2. 1, 2. 5~2. 9(以上, 橋頭部); 3. 8(CH(2)部)。

<sup>13</sup>C-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): 14, 18(以上, CH(3)部); 22, 30, 43~47(以上, 橋頭部); 69(CH(2)部); 103~110, 112~

## [0281]

<SP>1</SP>H-nmr spectrum (δ; unit ppm): 1.9 - 2.22, 62.8 (Above, CH (2) section); 3.13, 2 - 3.43, 7 - 3.9 (Above, bridgehead section); 5.66, 06.2 - 6.4 (Above, carbon-carbon double bond section).

<SP>13</SP>C-nmr spectrum (δ; unit ppm): 32 and 42 (Above, CH (2) section); 43, 48, 49 and 53 (Above, bridgehead section); 103 - 122 (Above, carbon atom which is connected to fluorine atom); 123, 134, 137 (Above, carbon-carbon double bond section).

<sup>19</sup>F-nmr spectrum (δ; unit ppm): -131, -127, -124, -123, -122, -120, -115, -113, -109, -107, -106, -88 - -79, -82.

GC - MS (M/E) CI [M+H<sup>+</sup>]: 279.

## [0282]

Including 0.2 mole i-propyl alcohol solution 0.1 ml of H starting reaction (2) Ptcl (6), 80 \*with 18 hours it heated. After in 3 -neck flask where synthesis example 6stirrer , reflux condenser , thermometer is mounted, 5 it acquires with the triethoxysilane 15 g and synthesis example 5 - (1, 1, 2 and 2 -tetrafluoro - 3- hydroxypropyl ) - 5, 6 and 6 -trifluoro bicyclo inserted [ 2.2.1 ] hepto - 2-ene 20 g,agitating with room temperature , chloroplatinic acid

After that, you reset reaction solution to room temperature , after diluting with the n-hexane , you filtered with absorption funnel which spread celite ,vacuum distillation doing filtrate which is acquired, you acquired crude product .

After that, refining crude product , boiling point in 3 mmHg it acquired the compound 13 g 92 \* as distillation fraction .

Concerning this compound , 1 H, with <SP>13</SP>C , 19 F and 29 si nmr (chemical shift δ) andwhen gas chromatography mass analysis (GC - MS ) was done with below-mentioned sort, compound whichis displayed with aforementioned type (1 - 1 - 24) (Below, [silicon containing compound (A- 3) ] with it does. ), identification it wasdone.

## [0283]

<SP>1</SP>H-nmr spectrum (δ; unit ppm): 1.2 (CH (3) section); 1.2 - 1. 5, 1, 6 - 2.12, 5 - 2.9 (Above, bridgehead section); 3.8 (CH (2) section).

<SP>13</SP>C-nmr spectrum (δ; unit ppm): 14 and 18 (Above, CH (3) section); 22, 30, 43 - 47 (Above, bridgehead section); 69 (CH (2) section); 103 - 110, 112 - 124

124(以上、フッ素原子に結合した炭素原子)。

<sup>19</sup>F-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): -132, -130, -129, -127, -126, -122, -121, -120~-117, -113~-112, -87, -85, -82, -79。

<sup>29</sup>Si-NMRスペクトル(δ; 単位ppm): -51。

GC-MS(m/e)CI[M+H<sup>+</sup>]: 443。

[0284]

製造例1 攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、下記式(3-1)で表されるケイ素含有化合物(以下、[ケイ素含有化合物(3-1)]という。)。8g、下記式(3-2)で表されるケイ素含有化合物(以下、[ケイ素含有化合物(3-2)]という。)。0.8g、ケイ素含有化合物(a-1) 3.4g、4-メチル-2-ペンタノン30g、1.75重量% 酢酸水溶液5.1gを仕込み、攪拌しつつ、80°Cで6時間反応させた。

その後反応容器を氷冷して、反応を停止させたのち、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返した。

その後、有機層を減圧留去して、ポリマー約22gを得た。

次いで、このポリマーを4-メチル-2-ペンタノン 67gに溶解し、蒸留水7.4g、トリエチルアミン10.5gを加えて、窒素気流中80°Cで6時間攪拌したのち、氷冷し、酢酸8.0gを蒸留水300gに溶解した水溶液を加えてさらに攪拌した。

その後、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返した。

その後、有機層を減圧留去して、ポリシロキサン(A1)21.5gを得た。

このポリシロキサン(A1)のMwは2,000であった。

[0285]

[化 148]

[0286]

(Above, carbon atom which is connected to fluorine atom).

<sup>19</sup>F-nmr spectrum (δ; unit ppm): -132, -130, -129, -127, -126, -122, -121, -120 -- 117, -113 -- 112, -87, -85, -82, -79.

<sup>29</sup>Si-nmr spectrum (δ; unit ppm): -51.

GC-MS (M/E) CI [M+H<sup>+</sup>]: 443.

[0284]

In 3-neck flask where Production Example 1 stirrer, reflux condenser, thermometer is mounted, silicon containing compound which is displayed with below-mentioned type (3-1) (Below, [silicon containing compound (3-1)] with you say.). While 8 g, silicon containing compound which is displayed with below-mentioned type (3-2) (Below, [silicon containing compound (3-2)] with you say.) 0.8 g, silicon containing compound (A-1) 3.4g, 4-methyl-2-pentanone 30 G, inserting 1.75 weight% oxalic acid aqueous solution 5.1 g, agitating, 80 ° with 6-hour reaction it did.

After that ice cooling doing reactor, after stopping reaction, moving reaction solution to separatory funnel, it abolishes water layer, until water wash doing furthermore including deionized water, reaction solution becomes neutral, it repeated water wash.

After that, vacuum distillation doing organic layer, it acquired polymer approximately 22 g.

Next, it melted this polymer in 4-methyl-2-pentanone 67 G, in 80 nitrogen stream \* with 6 hours after agitating, ice cooling it did including distilled water 7.4 g and triethylamine 10.5 g, furthermore it agitated including aqueous solution which melts oxalic acid 8.0 g in distilled water 300 g.

After that, moving reaction solution to separatory funnel, it abolishes water layer, until water wash doing furthermore including deionized water, reaction solution becomes neutral, it repeated water wash.

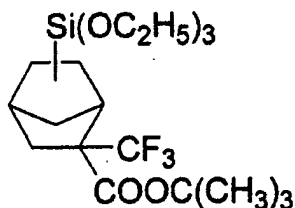
After that, vacuum distillation doing organic layer, polysiloxane (A1) it acquired 21.5g.

Mw of this polysiloxane (A1) was 2,000.

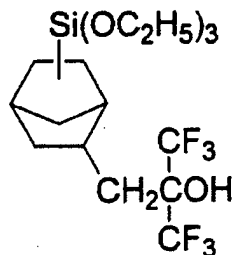
[0285]

[Chemical Formula 148]

[0286]



(3-1)



(3-2)

製造例2攪拌機、還流冷却器、温度計を装着した3つ口フラスコに、ケイ素含有化合物(3-1) 5.7g、ケイ素含有化合物(3-2) 17.6g、ケイ素含有化合物(a-1) 6.7g、4-メチル-2-ペンタノン 30g、1.75重量% 酢酸水溶液 5.1gを仕込み、攪拌しつつ、80℃で6時間反応させた。

その後反応容器を氷冷して、反応を停止させたのち、反応溶液を分液ロートに移して、水層を廃棄し、さらにイオン交換水を加えて水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返した。

その後、有機層を減圧留去して、ポリシロキサン(A1) 22.0gを得た。

このポリシロキサン(A1)のMwは1,600であった。

【0287】

製造例3～12表1に示すケイ素含有化合物を使用した以外は、製造例3～5および製造例7～12では製造例1と同様の方法で、製造例6では製造例2と同様の方法で、各ポリシロキサン(A1)を得た。

各ポリシロキサン(A1)の収量およびMwを表1に示す。

【0288】

【表1】

【0289】

While in 3-neck flask where Production Example 2 stirrer, reflux condenser, thermometer is mounted, silicon containing compound (3-1) 5.7 g, the silicon containing compound (3-2) 17.6 g, silicon containing compound (A-1) 6.7 g, 4-methyl-2-pentanone 30 G, inserting 1.75 weight% oxalic acid aqueous solution 5.1 g, agitating, 80 ° with 6-hour reaction it did.

After that ice cooling doing reactor, after stopping reaction, moving reaction solution to separatory funnel, it abolishes water layer, until water wash doing furthermore including deionized water, reaction solution becomes neutral, it repeated water wash.

After that, vacuum distillation doing organic layer, polysiloxane (A1) it acquired 22.0g.

Mw of this polysiloxane (A1) was 1,600.

[0287]

Other than using silicon containing compound which is shown in Production Example 3~12 Table 1, with Production Example 3~5 and Production Example 7~12 with method which is similar to Production Example 1, with the Production Example 6 with method which is similar to Production Example 2, each polysiloxane (A1) was acquired.

yield and Mw of each polysiloxane (A1) are shown in Table 1.

[0288]

[Table 1]

[0289]

表 1

	仕込み量 (g)			収量 (g)	Mw
	ケイ素含有化合物				
	(3-1)	(3-2)	( $\alpha$ -1)		
製造例1	5. 8	20. 8	3. 4	21. 5	2, 000
製造例2	5. 7	17. 6	6. 7	22. 0	1, 600
製造例3	5. 7	17. 6	6. 7	21. 7	2, 200
製造例4	5. 6	14. 5	9. 9	22. 0	2, 000
製造例5	7. 3	21. 0	1. 7	21. 3	2, 100
製造例6	7. 3	21. 0	1. 7	21. 9	1, 700
製造例7	7. 2	17. 8	5. 0	21. 7	1, 800
製造例8	7. 1	14. 6	8. 3	21. 6	2, 100
製造例9	8. 8	19. 5	1. 7	21. 5	2, 000
製造例10	8. 7	16. 3	5. 0	21. 8	2, 200
製造例11	8. 6	14. 7	6. 7	21. 8	2, 100
製造例12	10. 1	14. 8	5. 0	21. 6	2, 000

製造例13~27表2に示すケイ素含有化合物を使用した以外は、製造例1と同様の方法で、各ポリシロキサン(A1)を得た。

各ポリシロキサン(A1)の収量およびMwを表2に示す。

【0290】

【表2】

【0291】

Other than using silicon containing compound which is shown in Production Example 13~27Table 2, with method which is similar to Production Example 1, each polysiloxane (A1) was acquired.

yield and Mw of each polysiloxane (A1) are shown in Table 2.

[0290]

[Table 2]

[0291]



表 2

	仕込み量 (g)				収量 (g)	Mw
	ケイ素含有化合物					
	(3-1)	(3-2)	( $\alpha$ -2)	( $\alpha$ -3)		
製造例13	4. 3	19. 0	6. 8	—	20. 1	1, 800
製造例14	5. 7	17. 5	6. 8	—	20. 5	2, 000
製造例15	5. 8	20. 8	3. 4	—	20. 3	1, 900
製造例16	7. 2	17. 7	5. 1	—	21. 0	2, 100
製造例17	8. 6	16. 2	5. 1	—	20. 4	2, 200
製造例18	10. 1	16. 4	3. 5	—	20. 2	2, 000
製造例19	11. 7	16. 5	1. 7	—	20. 5	2, 100
製造例20	4. 4	18. 0	—	7. 6	21. 0	1, 700
製造例21	5. 9	18. 1	—	6. 1	20. 4	2, 100
製造例22	5. 9	19. 6	—	4. 6	20. 5	1, 800
製造例23	7. 3	19. 6	—	3. 0	21. 1	2, 100
製造例24	8. 8	16. 6	—	4. 6	20. 7	2, 200
製造例25	10. 3	16. 6	—	3. 1	20. 6	1, 800
製造例26	11. 8	15. 2	—	3. 1	20. 1	2, 000
製造例27	8. 7	14. 9	3. 4	3. 0	20. 3	2, 100

製造例28(下層膜の形成)温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、アセナフチレン100部、トルエン78部、ジオキサン52部、アゾビスイソブチロニトリル3部を仕込み、70°Cで5時間攪拌した。

その後、p-トルエンスルホン酸1水和物5.2部、パラホルムアルデヒド40部を添加して、120°Cに昇温したのち、さらに6時間攪拌した。

その後、反応溶液を多量のイソプロパノール中に投入し、沈殿したポリマーをろ別し、40°Cで減圧乾燥して、ポリマーを得た。

このポリマーは、Mwが22,000であり、<sup>1</sup>H-NMR分析の結果、下記式で表される構造単位を有することが確認された。

In separable flask which has Production Example 28 (Formation of bottom layer film) thermometer, under nitrogen atmosphere, acenaphthylene 100 parts, toluene 78 section and dioxane 52 section, you inserted azobisisobutyronitrile 3 part, 70 ° with 5 hours agitated.

After that, adding p-toluenesulfonic acid monohydrate 5.2 part, paraformaldehyde 40 section, 120 ° temperature rise after doing, furthermore 6 hours it agitated.

After that, it threw reaction solution in isopropanol of large amount, it filtered polymer which was precipitated, 40 ° with reduced pressure drying did, acquired polymer.

As for this polymer, Mw 22,000, result of <sup>1</sup>H-NMR, it was verified that it possesses structural unit which is displayed with below-mentioned formula.

[0292]

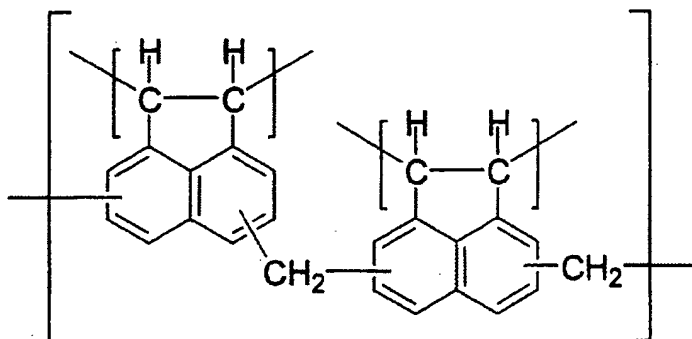
[化 149]

[0293]

[0292]

[Chemical Formula 149]

[0293]



得られたポリマー10部、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート0.5部、4,4'-[1-[4-(1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル)フェニル]エチリデン]ビスフェノール0.5部、シクロヘキサノン89部を均一に混合したのち、孔径0.1  $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過して、下層膜形成用組成物を調製した。

次いで、得られた下層膜形成用組成物を、シリコンウエハー上に、膜厚300nmの下層膜が得られるように、スピコートにより塗布したのち、ホットプレート上にて、180°Cで60秒間、次いで300°Cで120秒間バークして、下層膜( $\beta$ -1)を形成した。

[0294]

評価例1~27製造例1~27で得た各ポリシロキサン(A1)について吸光係数を評価した。

評価結果を表3および表4に示す。

また、製造例1~27で得た各ポリシロキサン(A1)100部に対して、表3および表4に示した酸発生剤、および酸発生剤の総量に対し8モル%の2-フェニルベンズイミダゾールを加えた混合物を、表3および表4に示した溶剤に溶解したのち、0.45  $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。

その後、各組成物溶液を、製造例28で得た下層膜( $\beta$ -1)を形成した基板上に、スピコートにより塗布し、140°Cに保持したホットプレート

After mixing polymer 10 part, bis (4 -*t*-butyl phenyl ) iodonium 10- camphor sulfonate 0.5 part , 4,4'- { 1 - { 4 - ( 1 - [ 4 -hydroxyphenyl ] - 1 -methylethyl ) phenyl } ethylidene } bisphenol 0.5 part , cyclohexanone 89 section which it acquires to uniform , filtering with membrane filter of hole diameter 0.1  $\mu$ m , itmanufactured composition for bottom layer film formation .

Next, in order composition for bottom layer film formation which is acquired, for the bottom layer film of film thickness 300nm to be acquired on silicon wafer , application after doing, on hot plate , 180 \* with 60 second , next 300 \* with 120 second bake doing with spin coating , it formed bottom layer film ( ;be - 1 ).

[0294]

light absorption coefficient evaluation was done concerning each polysiloxane (A1) which isacquired with evaluation example 1~27Production Example 1~27.

evaluation result is shown in Table 3 and Table 4 .

In addition, 8 mole% is added after melting in solvent which in the Table 3 and Table 4 shows blend which, filtering 2 -phenyl benzimidazole with membrane filter of 0.45  $\mu$ m vis-a-vis total weight of acid generator , and acid generator which are shown in Table 3 and Table 4 each polysiloxane which is acquired with Production Example 1~27 (A1)vis-a-vis 100 parts , it manufactured composition solution .

After that, application it made on substrate which formed bottom layer film ( ;be - 1 )which acquires each composition solution , with Production Example 28, with spin coating ,

上で、それぞれ90秒間PBを行って、膜厚1,200 Åのレジスト被膜を形成した。

その後、各レジスト被膜に対して、F(2)エキシマレーザー(波長157nm、NA=0.60)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm、NA=0.55)をレチクルを通してそれぞれ露光量を変えて露光し、100°Cに保持したホットプレート上で、それぞれ90秒間PEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像して、ライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を形成し、解像度を評価した。

評価結果を表3および表4に示す。

#### [0295]

表3および表4において、F2はF(2)エキシマレーザー、ArFはArFエキシマレーザーを表す。

また、酸発生剤(B-1)～(B-4)および溶剤(C-1)～(C-3)は下記のとおりである。

B-1:トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート B-2:トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート B-3:トリフェニルスルホニウム2-ノルボルニル-1,1,2,2-テトラフルオロエタン-1-スルホネート B-4:トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート C-1:2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール C-2:2-ヘプタノン C-3:プロピレングリコールモノメチルエーテル

#### [0296]

#### [表3]

#### [0297]

140 \* on hot plate which is kept, it did 90 second PB respectively, formed the resist coating of film thickness 1,200\* .

After that, vis-a-vis each resist coating, F (2) excimer laser (wavelength 157nm, NA= 0. 60) or Arf excimer laser (wavelength 193nm, NA= 0. 55)changing exposure dose respectively through reticule, it exposed, 100 \*on hot plate which is kept, after respectively doing 90 second PEB, it developed with tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution of 2.38 weight%, formed line-and-space pattern (1 L1 S), evaluation did resolution .

evaluation result is shown in Table 3 and Table 4 .

#### [0295]

In Table 3 and Table 4, as for F 2 as for F (2) excimer laser, arf Arf excimer laser is displayed.

In addition, acid generator (B- 1) - (B- 4) and solvent (C- 1) - (C- 3) is below-mentioned sort.

B- 1:triphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate B- 2:triphenyl sulfonium nonafluoro - N-butane sulfonate B- 3:triphenyl sulfonium 2- norbornyl - 1,1,2,2- tetrafluoroethane - 1- sulfonate B- 4:triphenyl sulfonium 10- camphor sulfonate C- 1: 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5 and 5 -octafluoro - 1- pentanol C- 2: 2 -heptanone C- 3:propylene glycol monomethyl ether

#### [0296]

#### [Table 3]

#### [0297]

表 3

	ポリシロキサン (A 1) (100部)	酸発生剤 (部)	溶剤 (部)	解像度 (nm)		吸光係数	
				F 2	A r F	157nm	193nm
評価例 1	製造例 1	B-1 (3.0)	C-1 (900)	65	140	1.7	0.2
評価例 2	製造例 2	B-1 (4.5) B-4 (0.5)	C-1 (450) C-2 (450)	60	140	1.5	0.2
評価例 3	製造例 3	B-2 (5.0)	C-1 (720) C-2 (180)	60	130	1.5	0.2
評価例 4	製造例 4	B-2 (5.0) B-4 (1.0)	C-1 (450) C-3 (450)	60	140	1.3	0.1
評価例 5	製造例 5	B-1 (2.0) B-4 (0.5)	C-1 ( 90) C-3 (810)	60	130	1.9	0.3
評価例 6	製造例 6	B-3 (3.0) B-4 (0.5)	C-2 (900)	60	130	1.9	0.3
評価例 7	製造例 7	B-3 (3.0)	C-2 (900)	60	130	1.7	0.2
評価例 8	製造例 8	B-2 (1.5) B-1 (1.5)	C-3 (900)	65	140	1.6	0.1
評価例 9	製造例 9	B-3 (3.0) B-2 (0.5)	C-1 (450) C-2 (450)	60	130	2.0	0.3
評価例10	製造例10	B-2 (6.0) B-4 (1.5)	C-1 (720) C-2 (180)	60	130	1.8	0.2
評価例11	製造例11	B-2 (4.0) B-4 (0.25)	C-1 (720) C-2 (180)	60	140	1.7	0.1
評価例12	製造例12	B-1 (3.0) B-4 (0.5)	C-1 (720) C-2 (180)	60	140	1.7	0.2

【表 4】

[Table 4]

【0298】

[0298]

表 4

	ポリシロキサン (A 1) (100部)	酸発生剤 (部)	溶剤 (部)	解像度 (nm)		吸光係数	
				F 2	A r F	157nm	193nm
評価例13	製造例13	B-2 (3.0) B-4 (0.25)	C-2 (900)	65	140	1.5	0.2
評価例14	製造例14	B-2 (5.0) B-4 (1.0)	C-2 (900)	60	140	1.6	0.2
評価例15	製造例15	B-3 (4.0)	C-3 (900)	60	130	1.7	0.2
評価例16	製造例16	B-2 (3.0) B-4 (0.5)	C-3 (900)	60	130	1.7	0.2
評価例17	製造例17	B-3 (3.0) B-4 (0.5)	C-1 (900)	60	140	1.8	0.2
評価例18	製造例18	B-1 (3.0) B-4 (0.5)	C-1 (900)	60	140	1.9	0.2
評価例19	製造例19	B-2 (6.0)	C-1 (720) C-2 (180)	60	130	2.0	0.3
評価例20	製造例20	B-1 (4.0) B-4 (0.4)	C-1 (450) C-2 (450)	65	140	1.4	0.2
評価例21	製造例21	B-2 (6.0) B-4 (1.5)	C-1 (720) C-3 (180)	60	140	1.5	0.2
評価例22	製造例22	B-2 (3.0) B-3 (3.0)	C-1 (450) C-3 (450)	60	140	1.6	0.2
評価例23	製造例23	B-2 (3.0) B-4 (0.5)	C-1 (720) C-2 (180)	60	130	1.8	0.2
評価例24	製造例24	B-3 (3.0) B-4 (0.5)	C-1 (720) C-2 (180)	60	130	1.8	0.2
評価例25	製造例25	B-2 (3.0) B-4 (0.5)	C-1 (180) C-2 (820)	60	130	1.9	0.2
評価例26	製造例26	B-3 (4.0)	C-1 (180) C-2 (820)	60	130	2.0	0.2
評価例27	製造例27	B-2 (4.0)	C-1 (180) C-2 (820)	60	140	1.7	0.2

## 【発明の効果】

本発明のポリシロキサン(A)は、特に、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を用いる微細加工用のレジストにおける樹脂成分として有用である。

## [Effects of the Invention]

polysiloxane (A) of this invention especially, it is useful as resin component in the resist for microfabrication which uses deep ultraviolet light, electron beam, X-ray or other radiation.

ポリシロキサン(A)を用いた感放射線性樹脂組成物は、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはF(2)エキシマレーザー(波長157nm)に代表される遠紫外線等の波長200nm以下の放射線に有効に感応し、放射線に対する透明性が高く、解像度に優れ、かつ樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性の制御が容易であり、また感度、現像性、ドライエッチング耐性にも優れており、今後ますます微細化が進行するとみられるLSIの製造に極めて好適に使用することができる。

また、本発明のノルボルネン系化合物( $\alpha$ )は、特に本発明のケイ素含有化合物(a)の合成原料として有用であり、ケイ素含有化合物(a)は、特にポリシロキサン(A)の合成原料として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

合成例1で得た化合物の  $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す図である。

##### 【図 2】

合成例1で得た化合物の  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを示す図である。

##### 【図 3】

合成例1で得た化合物の  $^{19}\text{F}$ -NMRスペクトルを示す図である。

##### 【図 4】

合成例2で得た化合物の  $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す図である。

##### 【図 5】

合成例2で得た化合物の  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを示す図である。

##### 【図 6】

合成例2で得た化合物の  $^{19}\text{F}$ -NMRスペクトルを示す図である。

#### Drawings

##### 【図 1】

radiation-sensitive resin composition which uses polysiloxane (A) responds Arf excimer laser (wavelength 193nm) effectively to radiation of deep ultraviolet light or other wavelength 200nm or less which is represented in F (2) excimer laser (wavelength 157nm), transparency for radiation is high, is superior in resolution, control of solubility at same time for alkali development liquid of resin component being easy, in addition is superior even in sensitivity, developing behavior, dry etching resistance etc. You can use for quite ideal in production of Lsi which is seen that in future narrowing advances more and more.

In addition, as for norbornene compound ( $\alpha$ ) of this invention, being useful as synthetic raw material of silicon containing compound (A) of especially this invention, as for silicon containing compound (A), it is useful as synthesis raw material of especially polysiloxane (A).

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

##### [Figure 1]

It is a figure which shows  $^1\text{H}$ -nmr spectrum of compound which is acquired with synthesis example 1.

##### [Figure 2]

It is a figure which shows  $^{13}\text{C}$ -nmr spectrum of compound which is acquired with synthesis example 1.

##### [Figure 3]

It is a figure which shows  $^{19}\text{F}$ -nmr spectrum of compound which is acquired with synthesis example 1.

##### [Figure 4]

It is a figure which shows  $^1\text{H}$ -nmr spectrum of compound which is acquired with synthesis example 2.

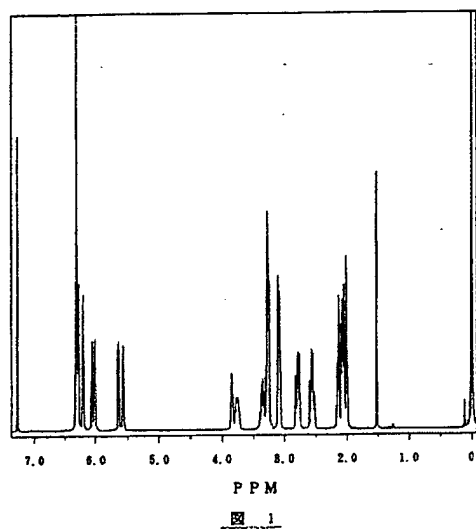
##### [Figure 5]

It is a figure which shows  $^{13}\text{C}$ -nmr spectrum of compound which is acquired with synthesis example 2.

##### [Figure 6]

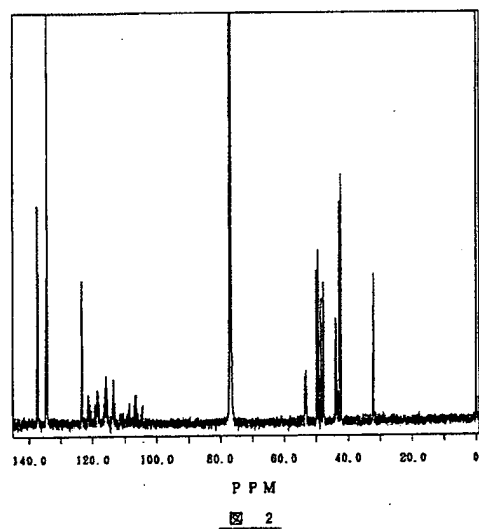
It is a figure which shows  $^{19}\text{F}$ -nmr spectrum of compound which is acquired with synthesis example 2.

##### [Figure 1]



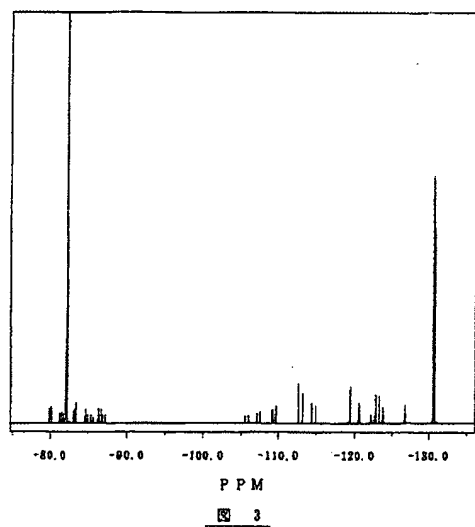
【図 2】

[Figure 2]



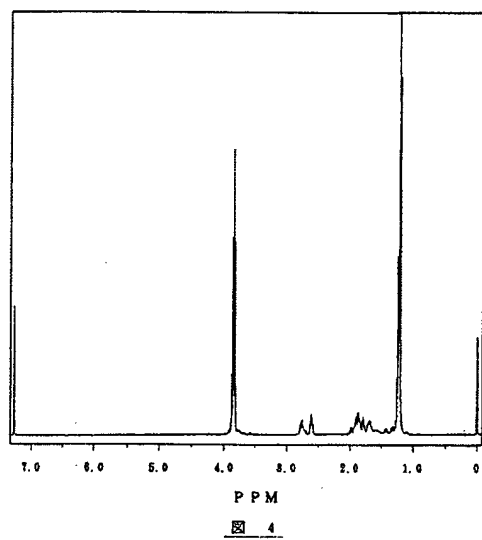
【図 3】

[Figure 3]



【図 4】

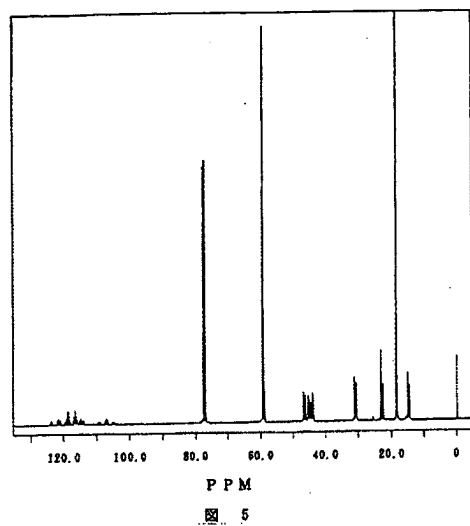
[Figure 4]



【図 5】

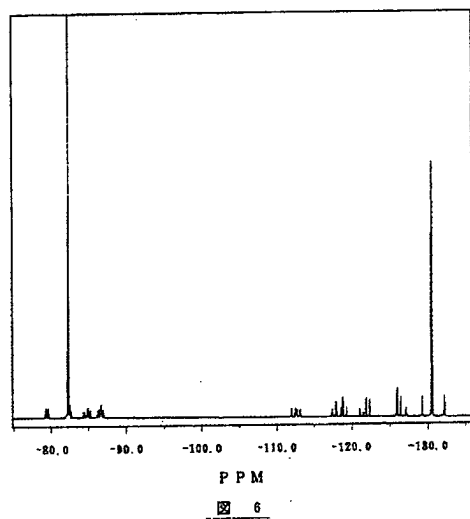
[Figure 5]





【図 6】

[Figure 6]



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**